ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

STÖCHIOMETRIE UND VERWANDTSCHAFTSLEHRE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'T HOFF

UNTER MITWIRKUNG

VON

S. ARRHENIUS [illegible], [illegible], G. BREDIG IN KARLSRUHE I. B.,

[illegible], [illegible] IN KRISTIANIA, F. HABER IN DAHLEM,

A. [illegible], [illegible], H. C. JONES IN BALTIMORE,

[illegible], [illegible] IN PARIS, O. LEHMANN IN KARLSRUHE,

W. [illegible], [illegible], O. PETTERSSON IN STOCKHOLM,

L. [illegible], [illegible] IN LONDON, TH. W. RICHARDS IN CAMBRIDGE,

[illegible], [illegible], [illegible], R. WEGSCHEIDER IN WIEN

[illegible]

HERAUSGEGEBEN VON

WILHELM OSTWALD

[illegible]

GESCHÄFTSFÜHRENDER HERAUSGEBER

CARL [illegible]

[illegible] BAND. [illegible] HEFT

[illegible] IM TEXT

[illegible] UND SACHREGISTER ZU BAND [illegible]

[illegible]

VERLAG VON WILHELM ENGELMANN

[illegible]

[illegible] [illegible] M. [illegible]

Inhalt

Theorie der azidimetrischen Indikatoren.

Von

Rud. Wegscheider.

(Eingegangen am 21. 7. 15.)

Durch die Arbeiten der letzten Jahre, insbesondere die von Hantzsch, ist festgestellt worden, dass der Farbenunterschied, den die Indikatoren in saurer und alkalischer Lösung zeigen, nicht auf einem Farbenunterschied zwischen undissociierten Verbindungen und ihren Ionen beruht, sondern auf einer Konstitutionsveränderung[1]); Ionen und undissociierte Verbindungen gleicher Konstitution sind ungefähr gleich gefärbt. Wie schon von mehreren Seiten ausgesprochen worden ist[2]), bedarf die Ostwaldsche Indikatorentheorie, welche sich auf die quantitativen Gesetze der Farbänderung durch Änderung der Wasserstoffionenkonzentration bezieht, auch bei Annahme der Hantzschschen Auffassung über den Zusammenhang zwischen Konstitution und Farbe keiner Änderung, wenn von den beiden verschieden konstituierten Formen des Indikators die eine ausschliesslich im dissociierten, die andere ausschliesslich im undissociierten Zustand auftritt; für diesen Fall hat A. A. Noyes die Theorie weiter entwickelt. Selbstverständlich ist bei Aufstellung der Formeln zu berücksichtigen, dass manche Indikatoren nicht binäre, sondern ternäre[3]) oder amphotere[4]) Elektrolyte sind. Bezeichnet man die beiden konstitutiv verschiedenen Formen einer binären Indikator-

[1]) Vergl. die in der Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge (Stuttgart, Enke) erschienenen zusammenfassenden Darstellungen von Thiel (Der Stand der Indikatorenfrage, 1911) und Bjerrum (Die Theorie der alkalimetrischen und azidimetrischen Titrierungen, 1914, insb. S. 60). Die im folgenden vorkommenden Zitate Bjerrums beziehen sich auf diese Schrift.

[2]) Z. B. Stieglitz, Chem. Zentrbl. 1904 **1**, 211; A. A. Noyes, Journ. Amer. Chem. Soc. **32**, 819 (1910) (die Zitate Noyes im folgenden beziehen sich auf diese Abhandlung); Wegscheider, Öster. Chem. Ztg. 1911, 116.

[3]) Der erste Nachweis, dass ein Indikator (Phenolphtalein) behufs Darstellung des Farbumschlages als ternärer Elektrolyt in Rechnung gestellt werden muss, ist von mir erbracht worden [Zeitschr. f. Elektroch. **14**, 510 (1908); siehe dazu **17**, 407]. Ungefähr gleichzeitig hat Acree [Amer. Chem. Journ. **39**, 539 [1908]) die Behandlung des Phenolphtaleins als binären Elektrolyten unter Hinweis darauf bemängelt, dass das rote Salz ein Dinatriumsalz ist. Siehe ferner insbesondere L. Fresenius, Zeitschr. f. physik. Chemie **80**, 499 (1912); Rosenstein, Journ. Amer. Chem. Soc. **34**, 1117 (1912).

[4]) Küster, Zeitschr. f. anorg. Chemie **13**, 136 (1897).

säure mit J_1H und J_2H, so ist ohne weiteres klar, dass die quantitativen Gleichgewichtsgesetze genau dieselben bleiben, gleichgültig ob die elektrolytische Dissociation nach $J_1H = J_1' + H^{\cdot}$ oder nach $J_1H = J_2' + H^{\cdot}$ erfolgt. Indikatoren, bei denen die eine Form ausschliesslich undissociiert, die andere ausschliesslich dissociiert auftritt, werden im folgenden *ideale* Indikatoren genannt.

Die Theorie jener Indikatoren, bei denen beide konstitutiv verschiedenen Formen sowohl undissociiert, als in Ionenform auftreten, ist noch nicht entwickelt worden. Zwar hat Noyes auf Grund der Hantzschschen Farbtheorie Bedingungen für die Brauchbarkeit eines Indikators aufgestellt; aber bei seiner quantitativen Behandlung der Indikatorentheorie hat er das Verhältnis der Summe der Ionenkonzentrationen zur Summe der Konzentrationen der undissocciierten Indikatormolekeln (Gleichungen 4 und 5) zugrunde gelegt. Für zweifarbige Indikatoren ergibt sich die Berechtigung dieses Ansatzes aus der von Noyes[1]) aufgestellten Forderung, dass eine gefärbte Form nicht sowohl in saurer, als in alkalischer Lösung in nennenswertem Betrag auftreten dürfe; trifft dies zu, so hat man einen idealen Indikator und der Noyessche Ansatz ist anwendbar. Es lassen sich aber zweifarbige Indikatoren denken, bei denen diese Bedingung nicht erfüllt ist; auf diese ist dann der Noyessche Ansatz nicht anwendbar. Ferner ist die Überlegung, durch die Noyes seinen Ansatz für einfarbige Indikatoren begründet[2]), nicht zwingend. Ebenso ist die Bemerkung von Bjerrum[3]), dass die gewöhnlichen Gleichungen auch dann gelten, wenn die undissociierte Indikatorsäure oder die Indikatorionen Mischungen sind, nur für den Fall richtig, dass es auf das Mengenverhältnis zwischen dissociierten und undissociierten Molekeln ankommt, also, wenn einerseits J_1H und J_2H, andererseits J_1' und J_2' gleichfarbig sind, oder wenn von den vier Molekelarten drei farblos sind. Nach der Hantzschschen Farbtheorie kommt es aber (ausser bei idealen Indikatoren) nicht auf das Verhältnis zwischen undissociierten Molekeln und Ionen, sondern auf das Mengenverhältnis der beiden konstitutionsverschiedenen Formen an[4]), gleichgültig, ob sie dissociiert sind oder nicht. Es schien daher wünschenswert, die Indikatorentheorie auf Grund der Hantzschschen Farbstofftheorie ohne Vernachlässigung durchzuführen. Es hat sich dabei ergeben, dass es brauchbare nichtideale Indikatoren geben kann und dass ihr Verhalten sich, wenn sie einfarbig sind, in bemerkenswerter Weise von dem idealer Indikatoren unterscheiden muss.

[1]) S. 817. Bedingung 2. [2]) S. 819, Ende des zweiten Absatzes.
[3]) S. 27. [4]) Noyes S. 819.

Gelegentlich eines ganz anderen Problems (der verseifenden Wirkung einer Lösung von Natrium in wasserhaltigem Alkohol) hatte ich Veranlassung, einen Ansatz zu machen, der auch für die Indikatorentheorie unter Zugrundelegung der Hantzschschen Auffassung brauchbar ist[1]). Es wird zunächst der Fall eines Indikators behandelt, dessen beide verschiedenfarbige Formen einbasische Säuren sind. Auf einwertige Basen können übrigens die Gleichungen 1—10 ohne weiteres übertragen werden, wenn man unter c_5 statt der Konzentration der Wasserstoffionen die der Hydroxylionen und unter J_1H jene Indikatorform versteht, welche in alkalischer Lösung überwiegt. Demgemäss ist dann auch im Text statt Wasserstoff-, Hydroxylionen zu lesen, ferner saure und alkalische Lösungen zu vertauschen. Von der unvollständigen Dissociation des Indikatorsalzes wird abgesehen; es werden also wässrige Lösungen vorausgesetzt. Folgende Konzentrationsbezeichnugen werden benutzt:

Molekelart	J_1H	J_2H	J_1'	J_2'	$H^{\cdot}$
Konzentration	c_1	c_2	c_3	c_4	c_5

Es gelten folgende Gleichgewichtsbedingungen:

$$K_1 = c_3 c_5 / c_1 \quad (1) \qquad K_2 = c_4 c_5 / c_2 \quad (2) \qquad K_3 = c_2 / c_1 . \quad (3)$$

Folgende Abkürzungen werden benutzt: $k = K_2 / K_1$, $m = K_1 + K_2 K_3$, $n = 1 + K_3$. Ferner wird die scheinbare Dissociationskonstante[2]) $K = (c_3 + c_4) c_5 / (c_1 + c_2) = (K_1 + K_2 K_3)/(1 + K_3) = m/n$ benutzt. Hieraus folgen die im folgenden benötigten Beziehungen:

$$K_1 = K(1 + K_3) - K_2 K_3, \quad K_2 = (Kn - K_1)/K_3 \qquad (4)$$

Bei einem idealen Indikator ist $c_2 = c_3 = 0$, $K_1 = K_3 = 0$, $K_2 = \infty$. Ferner ist:

$$K = c_4 c_5 / c_1, \qquad (5)$$

wobei K der Grenzwert von $K_2 K_3$ ist. Dieser Fall wird im folgenden mit behandelt, um die bei nichtidealen Indikatoren auftretenden Abweichungen zu zeigen.

[1]) Siehe die am 29. April 1915 der math.-nat. Klasse der Kais. Akademie in Wien vorgelegte Abhandlung „Über Esterverseifung durch Alkalien, insbesondere bei den Äthylestern der Phtalsäure“ von Wegscheider u. v. Amann, welche in den Sitzungsberichten dieser Klasse, Abt. IIb, und in den Monatsh. f. Chemie **36**, 558 erscheint. Die dort gegebenen Formeln 1—18 gelten auch für Indikatoren, wenn man unter B die Indikatorkonzentration versteht und im übrigen den Zeichen die im folgenden angegebene Bedeutung beilegt. Die dort gegebene Formel 18, die für Verseifungen mit weingeistigem Natron wenig in Betracht kommt, wird vielleicht in der Indikatorenlehre verwendbar sein.

[2]) Wegscheider, Ber. d. chem. Ges. **36**, 1542 (1903); Acree, Amer. Chem. Journ. **39**, 540 (1908); Noyes, S. 818, Gleichung (4).

I. Allgemeine Theorie des Farbwechsels.

Wenn J_1H und J_1' einerseits, J_2H und J_2' andererseits gleich oder nahezu gleich gefärbt sind, so wird die Farbe der Lösung bestimmt durch das Verhältnis:

$$a = \frac{c_1 + c_3}{c_2 + c_4} = \frac{\alpha}{1 - \alpha}, \tag{6}$$

worin α den in Form von J_1H und J_1' vorhandenen Bruchteil des Indikators bedeutet. Durch Eliminierung von c_2 und c_3 mit Hilfe der Gleichungen (1) und (2) erhält man:

$$a = \frac{K_2 c_1 (K_1 + c_5)}{c_4 c_5 (K_2 + c_5)} \tag{6a}$$

a ist also, da c_5 nicht herausfällt, nicht c_1/c_4 proportional, daher auch nicht proportional $(c_1 + c_2)/(c_3 + c_4)$. Daraus folgt, dass für nichtideale Indikatoren die bisher gemachten vereinfachenden Annahmen nicht genügen.

Eliminiert man in Gleichung (6) c_3 und c_4 mit Hilfe von Gleichung (1) und (2), ferner das nunmehr in der Formel auftretende Verhältnis c_1/c_2 mit Hilfe von (3), so folgt:

$$a = \frac{c_5 + K_1}{K_3 (c_5 + K_2)} \quad (7) \qquad \alpha = \frac{a}{1 + a} = \frac{c_5 + K_1}{K_1 + K_2 K_3 + (1 + K_3) c_5} \tag{8}$$

$$c_5 = \frac{\alpha (K_1 + K_2 K_3) - K_1}{1 - \alpha (1 + K_3)} \tag{9}$$

Für einen idealen Indikator ist:

$$a = c_1/c_4 = c_5/K\,[1], \qquad \alpha = c_5/(K + c_5), \qquad c_5 = \alpha\, K/(1 - \alpha)\,[2] \tag{10}$$

Die Gleichungen für a gestatten in einfacher Weise die Farbenänderung bei wechselnder Wasserstoffionenkonzentration zu übersehen.

Was zunächst die idealen Indikatoren betrifft, so nähert sich a bei sehr hohen Wasserstoffionenkonzentrationen dem Werte ∞. Man kann also in sehr sauren Lösungen die Farbe von J_1H praktisch rein erhalten. Das ist etwa bei Wasserstoffionenkonzentrationen bis $100K$ der Fall. Ist c_5 so weit gesunken, so ist die Konzentration von J_1H immer noch hundertmal so gross als die von J_2'. Bei diesem a-Wert wird man bei einem in saurer Lösung gefärbten, in alkalischer Lösung farblosen Indikator das Auftreten von J_2' in der Regel noch nicht merken, ebenso nicht bei einem zweifarbigen Indikator. Nur bei einem Indikator, der

[1] Gleichung (3) bei Bjerrum S. 27.

[2] Gleichung (10) bei Noyes.

in saurer Lösung farblos, in alkalischer gefärbt ist, wird man bei den üblichen Indikatorenkonzentrationen vielleicht schon bei $a = 100$ das Auftreten der Farbe erkennen[1]). Sinkt aber c_5 noch weiter, so ändert sich a in einer für die Farbe sehr belangreichen Weise. Bei $c_5 = K$ wird $a = 1$, d. h. die beiden verschiedenfarbigen Formen sind in gleicher Menge da; das ist der Punkt, den man nicht selten in erster Annäherung als Umschlagpunkt betrachtet hat, wenn er es auch bei einfarbigen Indikatoren nicht ist und auch bei zweifarbigen nicht notwendig sein muss. In stark alkalischer Lösung ($c_5 = 0$) wird $a = 0$. Diesem Zustand wird man in der Regel schon bei $c_5 = 0{\cdot}01\,K$ genügend nahe sein ($a = 0{\cdot}01$). Hervorzuheben ist ferner, dass bei einem idealen Indikator das Konzentrationsverhältnis der beiden verschiedenfarbigen Formen immer der Wasserstoffionenkonzentration proportional ist.

Ganz anders verhalten sich nichtideale Indikatoren. Die Werte von a liegen nicht zwischen ∞ und 0, sondern zwischen endlichen Grenzen und sind weder in dem ganzen Bereich, noch genau, sondern nur in einem beschränkten Intervall und nur angenähert der Wasserstoffionenkonzentration proportional. Dies ergibt sich aus Gleichung (7) in folgender Weise:

Zunächst sieht man, dass K_1 und K_2 verschieden sein müssen, da sonst $a = 1/K_3$ unabhängig von der Wasserstoffionenkonzentration wäre. Es sei $K_2 > K_1$. Dann bekommt man folgende Näherungswerte für a, indem man in $c_5 + K_1$ und $c_5 + K_2$ jeweils den kleineren Addenden vernachlässigt:

$$\begin{array}{cccccc} c_5 & \infty & K_2 & \begin{matrix} < K_2 \\ > K_1 \end{matrix} & K_1 & 0 \\ a & 1/K_3 & 1/2K_3 & c_5/K_2K_3 & 2K_1/K_2K_3 & K_1/K_2K_3. \end{array}$$

a nimmt mit steigendem c_5 zu, daher auch $c_1 + c_3$. Die Annahme $K_2 > K_1$ bedeutet also nichts anderes, als dass die in saurer Lösung überwiegende Form die Bezeichnung J_1 erhält.

Man sieht, dass eine rasche Änderung von a nur zu erwarten ist, wenn c_5 zwischen K_2 und K_1, also zwischen den Dissociationskonstanten der beiden Indikatorformen liegt; in einem Teile dieses Bereichs kann sich a ungefähr proportional der Konzentration der Wasserstoffionen ändern. Ist dagegen $c_5 > K_2$ oder $c_5 < K_1$, so kann sich a höchstens im Verhältnis 1 : 2 ändern, wenn auch c_5 sich um mehrere Zehner-

[1]) Die Wichtigkeit der Unterscheidung zwischen einfarbigen und zweifarbigen Indikatoren ist schon von Noyes, Tizard (British Association 1911) und anderen berücksichtigt worden.

potenzen ändert. Der brauchbare Farbenumschlag wird also jedenfalls bei Wasserstoffionenkonzentrationen zwischen K_2 und K_1 liegen. Das gilt auch für einfarbige Indikatoren. Betrachtet man z. B. einen in saurer Lösung farblosen Indikator und nimmt man an, dass bei $a = 100$ (entsprechend 0·99% des Indikators in farbiger Form) die Farbe nicht mehr erkennbar ist, so würde bei $a = 50$ erst 1·96% in farbiger Form vorhanden sein; diese könnten noch keine starke Färbung geben. Eine grössere Änderung wäre aber überhaupt nicht möglich, solange c_5 grösser ist als K_2.

Im folgenden soll der Grenzwert von a in stark saurer Lösung mit a_s, der Grenzwert in stark alkalischer Lösung mit a_a bezeichnet werden. Man hat also:

$$a_s = 1/K_3,\ a_a = K_1/K_2K_3 = 1/kK_3. \tag{11}$$

Daraus folgt in leichtverständlicher Bezeichnung:

$$\alpha_s = 1/(1 + K_3),\ \alpha_a = 1/(1 + kK_3). \tag{12}$$

Beim idealen Indikator ist $a_s = \infty$, $a_a = 0$, $\alpha_s = 1$, $\alpha_a = 0$.

Für die Brauchbarkeit eines Indikators genügt es aber nicht, dass er überhaupt einen Farbenumschlag gibt, sondern der Farbenumschlag muss scharf sein. Diesbezüglich müssen die verschiedenen Arten des Farbenumschlags gesondert besprochen werden. Dabei werden auch die Bedingungen zu erörtern sein, denen K_1, K_2 und K_3 genügen müssen.

II. Einfarbige Indikatorsäuren.

Wie schon Noyes[1]) ausgesprochen hat, dürfen die farbigen Molekeln nicht sowohl in saurer, als in alkalischer Lösung in nennenswerter Menge da sein. Daraus folgt für Indikatorsäuren, die in saurer Lösung farblos sind, dass a_s sehr gross oder K_3 sehr klein sein muss. Dagegen ist nicht erforderlich, dass a_a sehr klein sei. Ist die gefärbte Form genügend farbstark, so kann es ausreichen, wenn in der stark alkalischen Lösung beide Formen in gleicher Menge da sind oder selbst die farblose noch überwiegt. Es wird also a_a höchstens von der Grössenordnung 1 oder etwas darüber sein dürfen. Daraus folgt dann, dass $K_1/K_2 = 1/k$ höchstens von derselben Grössenordnung sein darf wie K_3.

Bei einer in alkalischer Lösung farblosen Indikatorsäure muss dagegen a_a sehr klein sein, während a_s nicht unbedingt sehr gross sein muss. Es muss also kK_3 sehr gross sein. Das kann durch sehr grosses k auch bei mässigen K_3-Werten (um 1) erreicht werden. Je kleiner K_3 ist, desto grösser muss k sein.

---

[1]) S. 817.

Bezüglich des Farbenumschlags ist erforderlich, dass in der Gegend des Auftretens der ersten gut erkennbaren und bezüglich ihrer Stärke abschätzbaren Färbung die Farbstärke sich mit der Wasserstoffionenkonzentration stark ändere. Die Erkennbarkeit der Farbe hängt von der Dicke der Flüssigkeitsschicht, der Beleuchtung und manchen anderen Umständen ab, welche die physiologische Wirkung beeinflussen. Werden diese Bedingungen immer gleich gehalten, so wird es eine bestimmte Konzentration der farbigen Indikatorform (g) geben, bei der die Färbung eben erkennbar und ihrer Stärke nach abschätzbar wird[1]. Man kann aber auch auf eine stärkere Färbung titrieren, wenn man Vergleichslösungen verwendet[2]. Dann ist unter g die Konzentration der farbigen Indikatorform zu verstehen, welche der Vergleichsfarbe entspricht. Bei der Änderung der Wasserstoffionenkonzentration kommt es nicht auf den absoluten Betrag der Änderung, sondern auf das Verhältnis der beiden Wasserstoffionenkonzentrationen an, was ja auch in dem von Sörensen eingeführten Begriff des Wasserstoffionenexponenten seinen Ausdruck gefunden hat. Ebenso kommt es bei der Änderung der Farbstärke nicht auf ihren absoluten Betrag, sondern auf die Änderung in Bruchteilen der vorhandenen Farbstärke an. Es soll angenommen werden, dass die Farbstärke der Konzentration der farbigen Molekeln proportional ist. Bezeichnet man den in der farbigen Form vorhandenen Bruchteil des Indikators mit β, die Indikatorkonzentration mit J, und setzt man $c_5 = 10^{-\nu}$, so muss der Absolutwert (ohne Rücksicht auf das Zeichen) von

$$E = \pm \frac{1}{J\beta} \cdot \frac{dJ\beta}{d\nu} \tag{13}$$

möglichst gross sein. Man kann daher (wenigstens bei nicht zu grosser Farbstärke) E für den Sonderwert $J\beta = g$ als die *Empfindlichkeit* eines einfarbigen Indikators bezeichnen. Die rechnerische Durchführung dieses Ansatzes gestaltet sich etwas verschieden, je nachdem der Indikator in saurer oder alkalischer Lösung farblos ist.

Man kann diesen Ansatz etwa in folgender Weise rechtfertigen. Die Intensität des absorbierten Lichtes einer bestimmten Wellenlänge[3] ist bei gegebener Schichtdicke $L = L_0\,(1 - \varepsilon^{-J\beta})$, wo L_0 die Stärke des einfallenden Lichtes, ε eine Konstante ist. Nimmt man nun an, dass die Farbstärke proportional der Stärke des absorbierten Lichtes ist, so ist die Empfindlichkeit folgendem Ausdruck proportional:

[1] Vgl. dazu Noyes, S. 826.

[2] Bjerrum, S. 49.

[3] Für nicht homogenes Licht ist der folgende Ansatz nicht einwandfrei. Vgl. z. B. Baur, Kurzer Abriss der Spektroskopie und Kolorimetrie (Bredigs Handbuch Bd. V, Leipzig, Barth, 1907) S. 90.

$$\pm \frac{dL}{L dv} = \frac{\pm \varepsilon^{-J\beta} J l \varepsilon}{(1 - \varepsilon^{-J\beta})} \cdot \frac{d\beta}{dv}.$$

Ist die Färbung nicht stark, so ist $J\beta = \delta$ klein. Man kann dann näherungsweise setzen $\varepsilon^{-\delta}/(1 - \varepsilon^{-\delta}) = 1/\delta l \varepsilon = 1/J\beta l \varepsilon$, wodurch man erhält $\pm dL/Ldv = \pm d\beta/\beta dv = \pm dJ\beta/J\beta dv$.

Die Gleichung $J\beta = g$ enthält zugleich Grenzen für die anwendbaren Indikatorenkonzentrationen, wenn g gegeben ist. Diesbezüglich unterscheiden sich ideale und nichtideale Indikatoren ganz wesentlich. β ist $1 - \alpha$ oder α, je nachdem der Indikator in saurer oder alkalischer Lösung farblos ist. Nun kann β bei idealen Indikatoren zwischen Null und Eins liegen; daher kann die Indikatorenkonzentration theoretisch zwischen unendlich und g gewählt werden. Bei nichtidealen Indikatoren ist aber α (und daher auch β) in engere Grenzen eingeschlossen [Gleichung (12)], und daher auch die brauchbaren Indikatorenkonzentrationen. Ist g die Konzentration, bei der die Färbung eben sichtbar wird, so bleibt bei Anwendung von Indikatorkonzentrationen, die ausserhalb dieser Grenzen liegen, die Flüssigkeit bei beliebigen Wasserstoffionenkonzentrationen immer gefärbt oder immer farblos.

1. In saurer Lösung farblose Indikatorsäuren.

In diesem Fall ist $\beta = 1 - \alpha$. Man hat $E = dJ(1-\alpha)/J(1-\alpha)dv = -\frac{d\alpha}{(1-\alpha)dc_5} \cdot \frac{dc_5}{dv}$. Bildet man $d\alpha/dc_5$ aus Gleichung (8) und setzt dann für c_5 den Wert aus (9) ein, so erhält man

$$E = \frac{[\alpha(1 + kK_3) - 1]\,[1 - \alpha(1 + K_3)]\, l10}{(1-\alpha)(k-1)K_3}, \tag{14}$$ [1]

worin $l10 = 2{\cdot}3026$. Der α-Wert, für den E möglichst gross sein soll, folgt aus $g = J\beta = J(1 - \alpha)$ zu

$$\alpha = 1 - g/J. \tag{15}$$

Die Anwendung der Formel (15) bei nichtidealen Indikatoren stösst auf die Schwierigkeit, dass g/J und daher auch g (die Konzentration der farbigen Molekeln bei der Farbe des Titrierendpunkts) nicht bestimmt werden kann. Während bei einem idealen Indikator g/J gleich dem Verhältnis der als Titrierendpunkt gewählten Farbstärke und der Farbstärke in stark alkalischer Lösung ist, in der der Indikator aus-

[1] Wegen der Grenzen der α-Werte [Gleichung (12)] sind die beiden Klammerausdrücke im Zähler von E positiv. Der erste liegt zwischen $K_3(k-1)/(1 + K_3)$ und Null, der zweite zwischen Null und $K_3(k-1)/(1 + kK_3)$. k ist grösser als Eins.

schliesslich in der farbigen Form da ist, kann man bei einem nichtidealen Indikator auch in stark alkalischer Lösung nicht voraussetzen, dass er praktisch ausschliesslich in der farbigen Form da sei. Es ist daher nötig, die g-Werte durch experimentell bestimmbare Grössen zu ersetzen. Die g-Werte können dargestellt werden durch stark alkalische Indikatorlösungen von bekannter Konzentration, welche unter den Versuchsbedingungen die verlangte Farbstärke des Titrationsendpunktes zeigen. Wird die Indikatorkonzentration in einer solchen stark alkalischen Lösung mit J_g bezeichnet, so ist J_g zwar nicht gleich g, aber es ist $g = J_g(1-\alpha_a)$ und nach Einführung des Wertes von α_a

$$g = K_2 K_3 J_g / m. \tag{16}$$

Führt man noch

$$\gamma = J_g / J \tag{17}$$

ein (das Verhältnis der Indikatorkonzentrationen, welche in stark alkalischer Lösung und unter den Versuchsbedingungen die gleiche Farbstärke erzeugen), so wird

$$\alpha = 1 - K_2 K_3 \gamma / m. \tag{18}$$

Führt man nun diesen Wert unter Berücksichtigung von Gleichung (4) in (14) ein, so erhält man

$$E = \frac{(1-\gamma)(K_2\gamma - K)\, l\, 10}{\gamma(K_2 - K)}. \tag{19}$$

Dieses Ergebnis ist wichtig, weil es zeigt, dass die Empfindlichkeit nur durch die zwei Indikatorkonstanten K und K_2 bestimmt, also die Kenntnis von K_1 und K_3 nicht nötig ist.

Mögliche Indikatorkonzentrationen. Aus Gleichung (15) und (12) folgt, dass nur bei Indikatorkonzentrationen zwischen $g(1+K_3)/K_3$ und $g(1+kK_3)/kK_3$ ein Farbenumschlag entsprechend dem gewählten g auftritt. Durch Einführung von J_g gehen diese Grenzen in $K_2 J_g / K$ und J_g über.

Empfindlichkeit idealer Indikatoren. Man erhält einfach

$$E = \alpha l 10. \tag{20}$$

Bei einem idealen Indikator ist also die Empfindlichkeit von der Grösse seiner Dissociationskonstante völlig unabhängig. Von den Eigenschaften des Indikators beeinflusst nur die Farbkraft die Empfindlichkeit, da von ihr g abhängt; je stärker der Indikator färbt, desto kleiner kann g gewählt werden und desto grösser ist die Empfindlichkeit bei gleicher Indikatorkonzentration. Man kann aber mit verschiedenen Indikatoren gleiche Empfindlichkeit erzielen, wenn man die Indikatorkonzentration dem g proportional wählt, also bei der üblichen Titration auf eben sichtbare Färbung der Konzentration des farbigen Anteils, bei

der die Färbung eben sichtbar wird. Die grösste Empfindlichkeit ($E = 2{\cdot}3$) erhält man bei unendlich grosser Indikatorkonzentration, wie schon Noyes[1]) abgeleitet hat.

Unterschied der Empfindlichkeit idealer und nichtidealer Indikatoren. Die Empfindlichkeit eines nichtidealen Indikators ist bei gleichem α jedenfalls kleiner, wie der Vergleich der Formeln (14) und (20) zeigt. Denn $1 - \alpha(1 + K_3)/(1 - \alpha)$ ist ein echter Bruch und

$$[\alpha(1 + kK_3) - 1]/K_3(k - 1) < \alpha.$$

Es ist nämlich:

$$[\alpha(1 + kK_3) - 1]/K_3(k - 1)$$
$$= \alpha K_3(k - 1)/K_3(k - 1) - [1 - \alpha(1 + K_3)]/K_3(k - 1).$$

Die Formeln drücken übrigens den Unterschied der Empfindlichkeit idealer und nichtidealer Indikatoren noch nicht völlig aus. Denn ausser dem Unterschied, der für ein gegebenes α bei einer unendlich kleinen Änderung der Wasserstoffionenkonzentration auftritt, kommen noch zwei Umstände in Betracht: 1. Bei idealen Indikatoren ist die Empfindlichkeit um so grösser, je grösser α gewählt wird, während bei nichtidealen Indikatoren die Empfindlichkeit für einen bestimmten, unterhalb Eins liegenden α-Wert einen Höchstwert erreicht (s. den Abschnitt „Beste Indikatorkonzentration"). Wählt man also das α, welches für den nichtidealen Indikator die grösste Empfindlichkeit gibt, so wird man beim idealen Indikator ein grösseres α benutzen können. Man hat daher nicht die Empfindlichkeiten bei gleichem α zu vergleichen. 2. Es kommt bei Titrierungen nicht auf die hier benutzte Empfindlichkeit an, sondern auf die mittlere Empfindlichkeit bei einer endlichen, und zwar beträchtlichen Änderung des Wasserstoffionenexponenten ν. Aus dem im Abschnitt I besprochenen Verhalten der α-Werte ergibt sich ohne weiteres, dass die Empfindlichkeit eines nichtidealen Indikators sich bei wechselnder Wasserstoffionenkonzentration stärker ändert als die eines idealen. Wenn also selbst ein nichtidealer Indikator beim Maximum seiner Empfindlichkeit dieselbe Empfindlichkeit hätte wie ein idealer Indikator (was schon nicht möglich ist), so würde doch seine mittlere Empfindlichkeit bei einer endlichen Änderung der Wasserstoffionenkonzentration kleiner sein. Es wäre daher richtiger, für die Empfindlichkeit nicht, wie es in Gleichung (13) geschehen ist, einen Differentialquotienten, sondern einen Differenzquotienten zu benutzen, der der Verschiebung der Wasserstoffionenkonzentration durch einen Tropfen der Titerflüssigkeit entspricht. Dieser Differenzquotient müsste für ver-

[1]) S. 825; Bjerrum, S. 50.

schiedene Konzentration der Titerflüssigkeiten und verschiedenes Volumen der zu tritrierenden Flüssigkeit verschieden gewählt werden. Daher ist für eine allgemeine Orientierung der Differentialquotient zweckmässiger. Wie stark sich bei einem nichtidealen Indikator die Empfindlichkeit mit der Wasserstoffionenkonzentration ändern kann, ist aus den folgenden Zahlenbeispielen ersichtlich.

Abhängigkeit der Empfindlichkeit von den Indikatorkonstanten. Bei einem nichtidealen Indikator ist die Empfindlichkeit nicht bloss von g und J, sondern auch von seinen Dissoziations- und Umlagerungskonstanten abhängig. Aus der Formel (14) ergibt sich unmittelbar, dass sie um so grösser ist, je grösser k, das Verhältnis der Dissociationskonstanten der farbigen und farblosen Form, ist. Der Einfluss von K_3 ergibt sich aus

$$\frac{dE}{dK_3} = \frac{[-kK_3^2\alpha^2 + (1-\alpha)^2]\,l10}{(1-\alpha)(k-1)K_3^2}. \tag{21}$$

Dieser Differentialquotient wird Null für $K_3 = (1-\alpha)/\alpha\sqrt{k} = g/(J-g)\sqrt{k}$, entsprechend einem Maximum von E. Es liegt also für einen bestimmten K_3-Wert, der von Null verschieden ist, wenn nicht $k = \infty$ ist, bei gegebenem g und J ein Maximum der Empfindlichkeit vor. Da dieses Maximum von der Indikatorkonzentration abhängt, ist es ohne besonderes Interesse. Bemerkenswert ist nur, dass bei den allein möglichen endlichen Indikatorkonzentrationen nicht $K_3 = 0$ der günstigste Wert ist. Dass das so sein muss, ergibt die einfache Überlegung, dass bei $K_3 = 0\, J_2H$ und bei endlichem k auch J'_2 überhaupt nicht auftreten könnte.

Beste Indikatorkonzentration. Wichtig ist die Abhängigkeit des E von α bzw. γ bei einem gegebenen Indikator (gegebenem k und K_3 oder K und K_2), weil sich hieraus die Bestimmung der günstigsten Indikatorkonzentrationen J_E ergibt. Man erhält:

$$\left.\begin{aligned}\frac{dE}{d\alpha} &= \frac{l10}{K_3(k-1)(1-\alpha)^2}[1 + K_3(1+k) - \\ &-(1+K_3)(1+kK_3)\,\alpha(2-\alpha)], \text{ bzw. } \frac{dE}{d\gamma} = \frac{(K-K_2\gamma^2)l10}{(K_2-K)\gamma^2}.\end{aligned}\right\} \tag{22}$$

Hieraus folgt ein Höchstwert der Empfindlichkeit für:

$$\alpha_E = 1 - K_3\sqrt{\frac{k}{(1+kK_3)(1+K_3)}}, \text{ bzw. } \gamma_E = \sqrt{\frac{K}{K_2}} \tag{23}$$

oder
$$J_E = \frac{g}{K_3}\sqrt{\frac{(1+kK_3)(1+K_3)}{k}} = J_g\sqrt{\frac{K_2}{K}}. \tag{24}$$

Diese Gleichung lehrt, dass beim Titrieren mit Vergleichslösung auf eine stärkere Färbung als die eben erkennbare eine grössere Indikatorkonzentration zu wählen ist (J_E proportional g)[1]). Ferner lehrt sie, dass die zweckmässigste Indikatorkonzentration J_E nicht lediglich durch die scheinbare Dissociationskonstante des Indikators bestimmt wird, sondern durch eine andere Verbindung der Gleichgewichtskonstanten. Den grösstmöglichen Wert der Empfindlichkeit erhält man, wenn man vorstehenden Wert von γ_E in Gleichung (19) einsetzt. Er ist:

$$E_m = \frac{(\sqrt{K_2} - \sqrt{K})^2 \, l10}{K_2 - K}. \qquad (25)$$

Zahlenbeispiele für den Gang des Farbenumschlags. Im folgenden sind die Werte des farbigen Bruchteils $1 - \alpha$ bei verschiedenen Wasserstoffionenkonzentrationen (berechnet nach Gleichung (8) für folgende Indikatoren angegeben:

I. Brauchbarer nichtidealer Indikator, $K_3 = 10^{-4}$, $K_1 = 10^{-9}$, $K_2 = 10^{-5}$, daher $k = 10^4$. Für $g = 10^{-7}$ zeigt dieser Indikator die grösste Empfindlichkeit ($E = 2{\cdot}24$) bei $J = 1{\cdot}415 \,.\, 10^{-5}$, $\alpha = 0{\cdot}99293$. Der Umschlagpunkt liegt dann bei $c_5 = 1{\cdot}4141 \,.\, 10^{-7}$ [Gleichung (9)], bzw. $1 - \alpha = 7{\cdot}07 \,.\, 10^{-8}$. In dieser Gegend erhöht Verminderung der Wasserstoffionenkonzentration um eine Zehnerpotenz die Farbstärke fast auf das zehnfache (fast wie bei einem idealen Indikator). Würde die Indikatorkonzentration 10^{-4} sein, so würde der Umschlag bei $1 - \alpha = 10^{-3}$ (Gleichung 15), bzw. $c_5 = 1{\cdot}11 \,.\, 10^{-6}$ eintreten. Dann würde sich der Indikator schon merklich schlechter als ein idealer verhalten, aber immerhin noch eine Verfünffachung der Farbstärke bei Verschiebung der Wasserstoffionenkonzentration um eine Zehnerpotenz geben.

II. Idealer Indikator, der bei gleichem g (10^{-7}) und gleicher Indikatorkonzentration ($1{\cdot}415 \,.\, 10^{-5}$) den gleichen Umschlagpunkt ($c_5 = 1{\cdot}4141 \,.\, 10^{-7}$) gibt. Er muss $K = 1{\cdot}0069 \,.\, 10^{-9}$ haben [Gleichung (10)].

III. Unbrauchbarer nichtidealer Indikator wegen zu grossen $K_2 : K_3 = 0{\cdot}1$, sonst wie I, also $K_1 = 10^{-9}$, $K_2 = 10^{-5}$, $k = 10^4$. Grösste Empfindlichkeit für $g = 10^{-7}$ bei $J = 3{\cdot}318 \,.\, 10^{-7}$, $\alpha = 0{\cdot}6986$. Der Umschlagpunkt liegt dann bei $c_5 = 3{\cdot}02 \,.\, 10^{-6}$. In der Gegend des Umschagpunktes bei der besten Indikatorkonzentration bewirkt die Änderung der Wasserstoffionenkonzentration um eine Zehnerpotenz nur eine Verdreifachung des in farbiger Form vorhandenen Bruchteils. Würde dagegen $J = 10^{-6}$ gewählt, so würde der Umschlag bei $1 - \alpha = 0{\cdot}1$ ($c_5 = 0{\cdot}90 \,.\, 10^{-4}$) eintreten, also in einer Gegend, wo Verschiebung der Wasserstoffionenkonzentration um eine Zehnerpotenz die Farbstärke nicht einmal verdoppelt. Wird J grösser als $11 \,.\, 10^{-7}$, so verschwindet die Färbung in saurer Lösung überhaupt nicht, falls $g = 10^{-7}$ die Grenze der Sichtbarkeit bedeutet. Verkleinerung des K_1 würde den Indikator nicht merklich verbessern.

IV. Idealer Indikator mit $K = 1{\cdot}30 \,.\, 10^{-6}$, der bei $J = 3{\cdot}318 \,.\, 10^{-7}$, $\alpha = 0{\cdot}6986$ den gleichen Umschlagpunkt gibt wie III ($c_5 = 3{\cdot}02 \,.\, 10^{-6}$). Wird er bei dieser Konzentration verwendet, so hat er genau beim Umschlagpunkt die Empfindlichkeit

[1]) Vgl. Bjerrum, S. 50.

1·61, während III 1·24 hat. Noch grösser ist der Unterschied für das ganze Intervall zwischen $c_5 = 10^{-5}$ und 10^{-6}, welches bei IV fast eine Verfünffachung, bei III nicht viel mehr als eine Verdreifachung der Farbstärke bewirkt. Während endlich dieses Intervall bei III die grösste relative Änderung der Konzentration der gefärbten Form gibt, liefert IV bei grösseren Wasserstoffionenkonzentrationen, also bei grösseren Indikatorkonzentrationen, viel stärkere Farbänderungen.

Indikator	Wasserstoffionenkonzentrationen 10^{-1}	10^{-3}	10^{-5}	10^{-6}	10^{-7}	10^{-8}	10^{-9}	10^{-11}
	Farbiger Bruchteil:							
I.	10^{-4}	$1·01 . 10^{-4}$	$2·00 . 10^{-4}$	$1·10 . 10^{-3}$	$9·90 . 10^{-3}$	$8·34 . 10^{-2}$	0·33	0·50
II.	$1·01 . 10^{-8}$	$1·01 . 10^{-6}$	$1·01 . 10^{-4}$	$1·01 . 10^{-3}$	$9·97 . 10^{-3}$	$9·15 . 10^{-2}$	0·50	0·99
III.	0·09	0·09	0·17	0·52	0·91	0·99	1·00	1·00
IV.	$1·30 . 10^{-5}$	$1·30 . 10^{-3}$	0·12	0·57	0·93	0·99	1·00	1·00

Mögliche Werte der Gleichgewichtskonstanten. Auf Grund der Gleichung (12) kann eine obere Grenze für K_3 geschätzt werden. Die Farbe darf jedenfalls beim Grenzwert a_s noch nicht merkbar sein. Nimmt man an, dass bei den üblichen Konzentrationen die Farbe eben merkbar wird, wenn ein Hundertstel des Indikators in die farbige Form übergegangen ist, so würde dies $a = 99$ entsprechen. Es muss also $a_s > 99$ und daher rund $K_3 < 0·01$ sein. Daraus folgt nach den früheren Darlegungen, dass $1/k < 0·01$ oder $k > 100$ sein muss. Mit Rücksicht darauf, dass $a_a \overline{\gtrless} 1$ sein soll, ergibt Gleichung (11) ferner $kK_3 > 1$. Diese Bedingungen sind mit Rücksicht auf die Darlegungen über die Empfindlichkeit nichtidealer Indikatoren noch etwas zu verschärfen. Die Empfindlichkeit eines idealen Indikators kann unter geeigneten Bedingungen 2·3 erreichen. Für einen Indikator mit $K_3 = 0·01$, $k = 100$ ist der günstigste α-Wert 0·93 und die dazugehörige Empfindlichkeit 1·73. Das ist im Hinblick darauf, dass das Verhältnis der Empfindlichkeiten für ein endliches Intervall der Wasserstoffionenkonzentrationen ungünstiger wird, immerhin etwas wenig. Aus $K(1 + K_3) = K_1 + K_2 K_3$, $K_1 < 0·01\,K_2$, $K_3 < 0·01$ folgt ferner $K < 0·02\,K_2$.

Wasserstoffionenkonzentration beim Umschlagpunkt. Man erhält sie, wenn man in Gleichung (9) oder für ideale Indikatoren in die entsprechende Gleichung (10)[1]) den α-Wert beim Farbenumschlag [Gleichung (15)] einsetzt. Für ideale Indikatoren ist die Wasserstoffionenkonzentration beim Umschlagpunkt c_u bei gleichem α proportional der Dissociationskonstante, aber von α sehr stark abhängig. Daher kann c_u durch Veränderung der Indikatorkonzentration um Zehnerpotenzen verschoben

---

[1]) Entspricht der Gleichung (24) bei Bjerrum, S. 51.

werden, wenn die möglichen Indikatorkonzentrationen nicht durch geringe Farbstärke und Löslichkeit in engen Grenzen gehalten werden. Dieser Einfluss der Indikatorkonzentration ist schon bekannt[1]), aber seine Grösse vielleicht nicht immer genügend beachtet worden.

Noch grösser ist der Einfluss der Indikatorkonzentration auf c_u' bei nichtidealen einfarbigen Indikatoren. Man kann sich davon überzeugen, indem man in Gleichung (9) a nach Gleichung (15) durch g und J ausdrückt, wodurch c in c_u übergeht, und den Differentialquotienten $dc_u/dJ = dc_u/da \,.\, da/dJ = dc_u/da \,.\, g/J^2$ bildet. Für ideale Indikatoren erhält man:

$$dc_u/dJ = K/g, \tag{26}$$

für nichtideale:

$$\frac{dc_u}{dJ} = \frac{K_3(K_2 - K_1)g}{[g - K_3(J-g)]^2}. \tag{27}$$

Werden Indikatorkonzentrationen verwendet, die sich von g nicht stark unterscheiden (was aber praktisch nicht in Betracht kommt), so wird sich ein nichtidealer Indikator von einem idealen nicht sehr unterscheiden; denn K_1 wird neben K_2 zu vernachlässigen sein, $K_2 K_3$ entspricht ungefähr dem K des idealen Indikators, und $K_3(J-g)$ ist wegen der Kleinheit von K_3 neben g zu vernachlässigen. Eine Vergrösserung von J hat aber auf den Differentialquotienten bei einem idealen Indikator keinen Einfluss. Bei einem nichtidealen Indikator wächst dagegen dadurch $K_3(J-g)$ und erreicht bei der grössten möglichen Indikatorkonzentration den Wert g. Der Differentialquotient nähert sich daher dem Wert ∞. Daraus folgt, dass mit steigender Indikatorkonzentration c_u bei einem nichtidealen Indikator viel rascher wächst als bei einem idealen. Ein Zahlenbeispiel für dieses Verhalten findet sich im folgenden Absatz.

Unter Einführung von J_g ist für nichtideale Indikatoren

$$c_u = \frac{KK_2(J - J_g)}{K_2 J_g - KJ} = \frac{KK_2(1-\gamma)}{K_2\gamma - K}. \tag{28}$$

Diese Gleichung enthält rechts nur experimentell bestimmbare Grössen.

Abweichung des Umschlagpunktes vom Äquivalenzpunkt. Die Wasserstoffionenkonzentration beim Umschlagpunkt wird zum Teil vom Indikator, zum Teil von der zugesetzten Säure und vom Wasser geliefert. Beim Titrieren kommt es aber eigentlich nicht darauf an, eine Wasserstoffionenkonzentration zu erkennen, die zum Teil vom Indikator geliefert wird, sondern den Punkt zu ermitteln, bei dem die zugesetzten

[1]) Vgl. z. B. Salm, Zeitschr. f. Elektrochemie **10**, 343 (1904); Bjerrum, S. 53.

Säure- und Alkalimengen gerade äquivalent sind. Salm und Friedenthal[1]) haben diesen Punkt Äquivalenzpunkt genannt. Die Wasserstoffionenkonzentration bei diesem Punkt will ich mit c_a bezeichnen. Setzt man Säuren und Basen voraus, deren Salze keine merkliche Hydrolyse zeigen, so ist dieser Punkt erreicht, wenn die aus der Säure stammende Wasserstoffionenkonzentration eben Null geworden ist. Dieser Punkt fällt im allgemeinen nicht mit dem Umschlagpunkt zusammen. Für den Fall starker Säuren und Basen kann man die von der freien Säure oder Base herrührenden Wasserstoff-, bzw. Hydroxylionenkonzentrationen leicht angeben. Sind die starke Säure SH und die starke Base BOH vorhanden, so kann man annehmen, dass diese sich vor allem gegenseitig neutralisieren. Dann wird noch ein kleiner Überschuss von Säure oder Base da sein, die vollständig dissociiert sind. Ist ein kleiner Säureüberschuss da, so wird die Säure zum Teil als Salz $(S' + B^{\cdot})$, zum Teil als freie Säure $(S' + H^{\cdot})$, die Base ausschliesslich als Salz, der Indikator teils dissociiert $(J'_1 + H^{\cdot},\ J'_2 + H^{\cdot})$, teils undissociiert da sein. Ausserdem rührt noch ein Teil des Ionengehalts vom Wasser $(H^{\cdot} + OH')$ her. Bezeichnet man die von der Säure herrührende Wasserstoffionenkonzentration mit S, so ist $c_5 = S + c_3 + c_4 + [OH']$ und $[OH'] = K_w/c_5$, wo K_w die Dissociationskonstante des Wassers. Ferner ist:

$$(c_3 + c_4)c_5/(J - c_3 - c_4) = K,$$

wo K die scheinbare Dissociationskonstante des Indikators. Daher ist:

$$S = c_5 - K_w/c_5 - KJ/(c_5 + K). \qquad (29\text{a})^{2)}$$

Ist schon die Base im Überschuss, so erhält man in ähnlicher Weise die Konzentration jenes Anteils der Base, der nicht an die zu titrierende Säure gebunden ist (B). Er ist zum Teil an den Indikator gebunden, zum Teil frei. Die Elektroneutralität erfordert dann $B + c_5 = c_3 + c_4 + [OH']$ oder

$$B = K_w/c_5 - c_5 + KJ/(c_5 + K). \qquad (29\text{b})$$

Der Ausdruck für B unterscheidet sich von dem für S nur durch das Zeichen. Beide Formeln gelten allgemein. Setzt man für c_5 den Sonderwert c_u ein, so bekommt man die freie Säure oder Base beim Umschlagpunkt. Für ideale Indikatoren geht dann $KJ/(c_u + K)$ in g über, da beim Umschlagpunkt $J = g/(1 - \alpha)$ ist.

Setzt man $S = 0$ und löst für diesen Wert die Gleichung (29a) nach c_5 auf, so erhält man die Wasserstoffionenkonzentration beim Äquivalenzpunkt c_a. Auf diese Konzentration müsste titriert werden, um

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie 13, 128 (1907).

[2]) Vgl. dazu Gleichung (27) bei Noyes.

genau richtige Ergebnisse zu erhalten. Man erhält eine Gleichung dritten Grades, die man nach der Newtonschen Annäherungsrechnung auflösen kann, indem man setzt:

$$\left.\begin{aligned} F = 0 &= c_a - K_w/c_a - KJ/(c_a + K), \\ \frac{dF}{dc_a} &= 1 + K_w/c_a^2 + KJ/(c_a + K)^2. \end{aligned}\right\} \quad (30)$$

Nährungswerte für c_a kann man bei nicht zu kleinem J bekommen, wenn man in F das zweite Glied vernachlässigt und daher setzt:

$$c_a = \frac{K}{2}\left(-1 + \sqrt{1 + \frac{4J}{K}}\right).$$

c_a ist selbstverständlich von der Indikatorkonzentration abhängig. Von den Indikatorkonstanten hat nur die scheinbare Dissociationskonstante Einfluss, so dass sich also diesbezüglich ideale und nichtideale Indikatoren gleich verhalten.

Zur Erläuterung dieser Verhältnisse gebe ich je ein Zahlenbeispiel für einen idealen und einen schlechten nichtidealen Indikator. Es wurde angenommen $g = 10^{-7}$, $K_w = 10^{-14}$, ferner für den idealen Indikator $K = 2 . 10^{-7}$, für den nichtidealen $K_2 K_3 = 10^{-7}$, $K_3 = 10^{-2}$, $K_1 = 10^{-7}$, daher $K_2 = 10^{-5}$, $k = 100$, $K = 1{\cdot}9802 . 10^{-7}$. Die scheinbaren Dissociationskonstanten sind also nahezu gleich. Der nichtideale Indikator hat seine grösste Empfindlichkeit bei $J = 1{\cdot}421 . 10^{-6}$, $\alpha = 0{\cdot}92964$, $E = 1{\cdot}73$.

		Idealer Indikator				Nichtidealer Indikator			
J	α_u	$10^7 c_u$	E	$10^7 S_u$	$10^7 c_a$	$10^7 c_u$	E	$10^7 S_u$	$10^7 c_a$
10^{-5}	0·99	198	2·28	197	13·22	9800	0·02	9800	13·16
10^{-6}	0·90	18	2·07	16·9	3·73	9	1·69	6·8	3·73
$3 . 10^{-7}$	0·67	4	1·54	2·8	2·00	1	0·76	− 1·9	2·00
$2 . 10^{-7}$	0·50	2	1·15	0·5	1·68	0	0	− ∞	1·68

Mit α_u und S_u sind der farblose Bruchteil und die Konzentration der freien Säure beim Umschlagpunkt bezeichnet.

Man sieht aus diesen Zahlen, dass die Wasserstoffionenkonzentration beim Umschlagpunkt c_u und (entsprechend den früheren Darlegungen) die Empfindlichkeit beim nichtidealen Indikator viel stärker von der Indikatorkonzentration abhängen. Die beim Umschlag vorhandene freie Säure unterscheidet sich nicht sehr wesentlich von der Wasserstoffionenkonzentration beim Umschlag; das gilt auch für den nichtidealen Indikator, wenn man nur jene Indikatorkonzentrationen ins Auge fasst, bei denen J_g/J klein ist[1]). Er zeigt übrigens (abweichend vom idealen In-

[1]) Die Bedingung dafür, dass S_u und c_u sich wenig unterscheiden, ergibt sich aus Gleichung (29a), wenn man für c_5 im ersten Glied den Sonderwert c_u einsetzt und im zweiten und dritten Glied c_5 durch α ausdrückt; es müssen dann das zweite und dritte Glied der rechten Seite genügend klein sein. Das ist der Fall, wenn α gross oder die Indikatorkonzentration gegen g genügend gross ist.

dikator) bei den kleinsten in die Tabelle aufgenommenen Indikatorkonzentrationen den Farbenumschlag erst im basischen Gebiet (negative S). Dass die Wasserstoffionenkonzentrationen beim Äquivalenzpunkt in beiden Fällen nahezu gleich sind, ist die Folge der nahezu gleichen scheinbaren Dissociationskonstanten.

Titration auf den Äquivalenzpunkt. Die Bedingung hierfür bekommt man aus Gleichung (29a), wenn man sowohl die Bedingung für den Äquivalenzpunkt ($S = 0$), als auch die für den Umschlagspunkt [Gleichung (15), bzw. (18)] einführt. Für das Zusammenfallen des Äquivalenzpunktes mit dem Umschlagspunkt ist eine bestimmte Beziehung zwischen der erforderlichen Indikatorkonzentration J_{ua} und dem zu wählenden g zu erfüllen. Setzt man für c_5 seinen Wert aus Gleichung (10) oder (28) ein und löst noch J auf, so erhält man für ideale Indikatoren:

$$J_{ua} = g\left[1 + \frac{1}{K}\left(\frac{g}{2} + \sqrt{\frac{g^2}{4} + K_w}\right)\right]. \tag{31}$$

Die günstigsten Bedingungen wird man erhalten, wenn J und g so gewählt werden, dass die Empfindlichkeit möglichst gross wird. Bei idealen Indikatoren muss zu diesem Zwecke α, also auch J möglichst gross gewählt werden. Bei der Titrierung auf den Äquivalenzpunkt bedingt Vergrösserung des J aber auch Steigerung des g, d. h. der Farbstärke der Vergleichslösung. Letztere kann aber nicht beliebig gesteigert werden, da bei zu dunklen Lösungen die Änderung der Farbstärke nicht mehr genügend deutlich erkannt werden kann, bzw. E nicht mehr der richtige Ausdruck für die Empfindlichkeit ist. Eine ausreichende Empfindlichkeit kann aber schon bei mässigen g-Werten erreicht werden. Das zeigt folgendes Zahlenbeispiel, welches sich auf den zuletzt erwähnten idealen Indikator ($K = 2 \cdot 10^{-7}$) bezieht.

g	10^{-7}	10^{-6}	$3 \cdot 10^{-6}$
J_{ua}	$1{\cdot}81 \cdot 10^{-7}$	$6{\cdot}05 \cdot 10^{-6}$	$4{\cdot}81 \cdot 10^{-5}$
α	0·447	0·835	0·938
E	1·03	1·92	2·16

Da bei Steigerung von g über 10^{-6} an Empfindlichkeit nicht mehr viel zu gewinnen ist und bei einem Indikator, dessen Farbe bei $g = 10^{-7}$ sichtbar wird, bei grösserem g die Einstellung auf die Vergleichsfarbe ungenauer werden dürfte, wird $J = 6 \cdot 10^{-6}$ ungefähr die geeignetste Indikatorkonzentration sein.

Bei einem nichtidealen Indikator wird die Beziehung zwischen J_{ua} und g oder J_g durch eine Gleichung dritten Grades dargestellt. Für die Auflösung nach Newton hat man folgenden Ansatz:

$$F = 0 = \frac{K_2 K (J - J_g)}{K_2 J_g - KJ} - \frac{K_w [K_2 J_g - KJ]}{K_2 K (J - J_g)} - \frac{K_2 J_g - KJ}{K_2 - K}, \quad (32)$$

$$\frac{dF}{dJ} = \frac{KK_2 J_g (K_2 - K)}{[K_2 J_g - KJ]^2} + \frac{K_w J_g (K_2 - K)}{K_2 K (J - J_g)^2} + \frac{K}{K_2 - K}.$$

Zusammengehörige Näherungswerte von J_{ua} und J_g kann man sich verschaffen, indem man nach Gleichung (33b) für verschiedene α oder γ die zugehörigen J_{ua} und dann aus α oder γ und J die J_g rechnet [Gleichung (17), (18)].

Um bei einem nichtidealen Indikator beim Titrieren auf den Äquivalenzpunkt die grösste Empfindlichkeit zu erreichen, muss α, bzw. γ den durch Gleichung (23) gegebenen Wert haben (vorausgesetzt, dass dabei die Vergleichslösung nicht schon zu dunkel wird). Die zugehörige Indikatorkonzentration findet man, indem man in Gleichung (29a) für $S = 0$ c_5 durch α oder γ ausdrückt [Gleichung (9), (28)] und nach J auflöst. So erhält man:

$$\left.\begin{aligned} J_{ua} &= \frac{K_3 (K_2 - K_1)}{m (\alpha m - K_1)} \left[\left(\frac{\alpha m - K_1}{1 - \alpha n}\right)^2 - K_w\right] \\ &= \frac{K_2 - K}{KK_2 (1 - \gamma)} \left[\left(\frac{KK_2 (1 - \gamma)}{K_2 \gamma - K}\right)^2 - K_w\right]. \end{aligned}\right\} \quad (33\text{a})$$

Gewöhnlich kann man K_w vernachlässigen. Dadurch wird:

$$J_{ua} = \frac{K_3 (K_2 - K_1)(\alpha m - K_1)}{m (1 - \alpha n)^2} = \frac{(K_2 - K) KK_2 (1 - \gamma)}{(K_2 \gamma - K)^2}. \quad (33\text{b})$$

Diese Formeln geben allgemein den Zusammenhang zwischen J_{ua} und α oder γ an; ersetzt man nun γ durch seinen Wert beim Empfindlichkeitsmaximum γ_E [Gleichung (23)], so erhält man die günstigste Indikatorkonzentration. Sie hat den Wert:

$$J_{uab} = \frac{K_2 + \sqrt{KK_2}}{KK_2} (KK_2 - K_w), \quad (34\text{a})^{1)}$$

oder, wenn die Vernachlässigung von K_w zulässig ist:

$$J_{uab} = K_2 + \sqrt{KK_2}. \quad (34\text{b})$$

Das zugehörige J_g ergibt sich aus Gleichung (17) unter Einsetzung von γ_E zu:

$$J_{gb} = J_{uab} \sqrt{K/K_2}. \quad (35)$$

[1]) Da $K < 0.02 K_2$, kann bei $K_w = 10^{-14}$ $KK_2 - K_w$ Null oder negativ werden, wenn $K \leq 1.41 \cdot 10^{-8}$ und $K_2 \leq 7.05 \cdot 10^{-7}$ ist. Dann ist die Titration auf den Äquivalenzpunkt nur bei ungünstigen γ-Werten ausführbar. Bei Indikatoren, deren farbige Form einigermassen stark dissociiert ist, kann dies nicht eintreten.

Für den zuletzt erwähnten nichtidealen Indikator ist $\alpha_E = 0{\cdot}930$, $\gamma_E = 0{\cdot}140$ und der günstigste Wert von $J_{ua} = 1{\cdot}14 \,.\, 10^{-5}$, wozu $J_g = 0{\cdot}16 \,.\, 10^{-5}$ gehört. Bei diesem Indikator ist $J_g = 2g$. Den Zusammenhang zwischen g, J_{ua} und E zeigt folgende Zusammenstellung:

g	10^{-7}	$8{\cdot}00 \,.\, 10^{-7}$	10^{-6}	$3 \,.\, 10^{-6}$
J_{ua}	$4{\cdot}4 \,.\, 10^{-7}$	$1{\cdot}14 \,.\, 10^{-5}$	$1{\cdot}70 \,.\, 10^{-5}$	$9{\cdot}69 \,.\, 10^{-5}$
α	0·722	0·930	0·941	0·969
E	1·22	1·73	1·72	1·50

Die Zahlen zeigen, dass ein nichtidealer Indikator beim Titrieren auf den Äquivalenzpunkt gegenüber einem idealen keineswegs so sehr im Nachteil ist, wie beim Titrieren auf die erste sichtbare Färbung.

Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten eines nichtidealen Indikators. Nach den vorstehenden Erörterungen genügt die Kenntnis der scheinbaren Dissociationskonstante nicht, um sein Verhalten vollständig übersehen zu können. Für die Ermittlung der drei Konstanten K_1, K_2, K_3 hat Hüttig[1]) Formeln gegeben. Diese setzen aber voraus, dass man optisch die Konzentrationen der verschiedenfarbigen Formen ermitteln kann. Das ist bei Anwendung der derzeit üblichen Methoden möglich, wenn man Lösungen herstellen kann, welche nur je eine der beiden Formen enthalten. Das trifft jedoch bei nichtidealen Indikatoren nicht zu. Bei einfarbigen Indikatoren besteht z. B. die Möglichkeit, dass auch die am stärksten gefärbten Lösungen noch beträchtliche Mengen der ungefärbten Form enthalten.

Die Formeln von Hüttig setzen ferner voraus, dass c_1 und c_4 experimentell bestimmt werden können. Hüttig sagt, dass dies durch Löslichkeitsmessungen geschehen könne; aus seinen vorhergehenden Auseinandersetzungen geht hervor, dass er an die Methoden zur Bestimmung der Hydrolyse durch Löslichkeitsmessungen denkt. Ich glaube nicht, dass auf diesem Wege eine Bestimmung von c_1 und c_4 durchführbar ist. Die Hydrolyseerscheinungen werden durch die scheinbare Dissociationskonstante vollständig bestimmt. Alle Methoden zur Bestimmung der scheinbaren Dissociationskonstante liefern nur $c_1 + c_2$ und $c_3 + c_4$, die optischen Methoden der Konzentrationsbestimmung bestenfalls (wenn man Lösungen herstellen kann, die praktisch nur eine der beiden Formen enthalten) $c_1 + c_3$ und $c_2 + c_4$. Eine von diesen vier Summen ist durch die drei anderen bestimmt; es liegen also nur drei voneinander unabhängige Werte vor. Zur Berechnung der drei Kon-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **88**, 173 (1914).

stanten braucht man aber die vier Konzentrationen c_1, c_2, c_3, c_4, und diese sind aus den drei unabhängigen Bestimmungen nicht zu gewinnen.

Weiter kommt man, wenn man optisch nicht Konzentrationen, sondern Konzentrationsverhältnisse bei verschiedenen bestimmten $H^{\cdot}$-Konzentrationen bestimmt, also durch die Ermittlung des Verhältnisses $(c_2 + c_4)/(c_2' + c_4')$, wobei die c' sich auf eine andere Wasserstoffionenkonzentration beziehen. Dieses Verhältnis, welches sich bei einfarbigen Indikatoren für die farbige Form immer bestimmen lässt, hängt von der Dissociationskonstante dieser Form ab, da $c_2 + c_4 = c_2(1 + K_2/c_5)$. Bei Verwendung verschiedener c_5 kann K_2 nicht herausfallen[1]). Hierdurch wird die Berechnung des Verhaltens eines gegebenen Indikators möglich. Denn glücklicherweise ist die Kenntnis der drei Konstanten K_1, K_2, K_3 nicht nötig. Aus den früheren Darlegungen ist ersichtlich, dass man die Formeln für in saurer Lösung farblose Indikatoren so gestalten kann, dass sie ausser experimentell bestimmbaren Grössen nur die scheinbare Dissociationskonstante des Indikators und die Dissociationskonstante der farbigen Form K_2 enthalten. Diese beiden Konstanten sind aber bestimmbar.

Zunächst ist die scheinbare Dissociationskonstante K nach bekannten Methoden[2]) (mit Ausschluss der kolorimetrischen) bestimmbar. Ferner sind die Gleichungen (8) und (12) heranzuziehen. Bei einem einfarbigen, in alkalischer Lösung gefärbten Indikator ist die Farbstärke proportional $J(1-\alpha)$. Bestimmt man daher das Verhältnis der Farbstärken zweier Lösungen von bekannter Indikator- und Wasserstoffionenkonzentration (also von Lösungen in Puffergemischen, falls nicht die Neutralsalzwirkung Störungen verursacht), so ist $J(1-\alpha)/J'(1-\alpha')$ durch den Versuch gegeben. Nun ist aber nach Gleichung (8):

$$\frac{J(1-\alpha)}{J'(1-\alpha')} = \frac{(K_2 + c_5)(m + n\,c_5')\,J}{(m + n\,c_5)(K_2 + c_5')\,J'} = \frac{(K_2 + c_5)(K + c_5')\,J}{(K + c_5)(K_2 + c_5')\,J'}. \quad (36)$$

Man kann den Versuch auch so ausführen, dass man $J = J'$ oder $J(1-\alpha) = J'(1-\alpha')$ wählt (also im letzteren Fall Lösungen von gleicher Farbstärke, aber verschiedener Wasserstoffionenkonzentration durch geeignete Wahl der Indikatorkonzentration herstellt). Statt des

[1]) Wenn es möglich ist, beide Formen optisch zu bestimmen, so kann man alle Konstanten berechnen, wie bei den zweifarbigen Indikatoren dargelegt werden wird. Mit Hilfe einer ultravioletten Spektrophotometrie wäre das auch bei einfarbigen Indikatoren denkbar.

[2]) Vgl. z. B. Lundén, Affinitätsmessungen an schwachen Säuren und Basen (Sammlung chem. und chem.-techn. Vorträge, Bd. XIV, 1908).

eben erwähnten Verhältnisses kann man auch das Verhältnis der Farbstärken in einer Lösung von bekannter Wasserstoffionenkonzentration und in stark alkalischer Lösung bestimmen. Dann hat man:

$$\frac{J(1-\alpha)}{J'(1-\alpha_a')} = \frac{(K_2+c_5)\,mJ}{(m+nc_5)\,K_2J'} = \frac{(K_2+c_5)\,KJ}{(K+c_5)\,K_2J'}. \qquad (37)$$

Weitere Mittel zur Bestimmung oder Schätzung von K_2 bieten die Bestimmung der Indikatorkonzentration, bei der schon in stark saurer Lösung eine durch J_g definierte Färbung eintritt, da diese Indikatorkonzentration K_2J_g/K ist (ein Verfahren, welches nur bei leicht löslichen Indikatoren in Betracht kommen kann) und die experimentelle Bestimmung der günstigsten Indikatorkonzentration [Gleichung (24)]. Ein spektrophotometrischer Weg zur Bestimmung von K_2 wird bei den zweifarbigen Indikatoren angegeben werden. Dort wird auch die Frage der Bestimmbarkeit der Gleichgewichtskonstanten allgemeiner behandelt.

Einfluss von Temperatur und Lösungsmittel auf das Verhalten der Indikatoren. Die Temperatur[1]) beeinflusst die Absorptionskoeffizienten und damit auch die Konzentration der farbigen Form, bei der die Färbung sichtbar wird, also das g der Titration ohne Vergleichslösung, die Konstanten der elektrolytischen Dissociation und die Konstante des Gleichgewichts zwischen den tautomeren Formen. Der Einfluss auf die Lichtabsorption ist innerhalb des für Titrierungen in Betracht kommenden Temperaturbereichs wahrscheinlich klein, der auf die eigentlichen elektrolytischen Dissociationskonstanten hält sich in der Regel auch in mässigen Grenzen. Daher ist zu erwarten, dass das Verhalten der Indikatoren durch Temperaturänderungen in der Hauptsache nur durch die Änderung der Dissociationskonstante des Wassers beeinflusst wird, wenn die Farbänderung lediglich auf der Ionisierung (ohne Konstitutionsänderung) beruht. Wenn dagegen die Farbänderung auf einer Konstitutionsänderung beruht, so steckt in der scheinbaren Dissociationskonstante auch die Gleichgewichtskonstante der Umlagerung. Nun sollte zwar die Umwandlungswärme und daher auch die Veränderlichkeit des K_3 mit der Temperatur gering sein, wenn das Gesetz der Additivität der Verbrennungs- und Bildungswärmen ungefähr gilt. Aber es sind immerhin auch einzelne sehr grosse Umwandlungswärmen beobachtet worden, und daher starke Änderungen von K_3 bei mässigen Temperaturänderungen möglich.

Die Hantzschsche Auffassung lässt daher einen grösseren Einfluss der Temperatur auf das Verhalten der Indikatoren als möglich

[1]) Vgl. Thiel, Der Stand der Indikatorenfrage, S. 22.

erscheinen, und zwar sowohl bei den idealen wie bei den nichtidealen. Immerhin besteht aber zwischen diesen beiden Arten eine bemerkenswerte Verschiedenheit, und zwar hinsichtlich der Empfindlichkeit. Die Empfindlichkeit eines idealen Indikators hängt nur von α, bzw. g ab und wird daher durch Temperaturänderungen nur wenig beeinflusst: die eines nichtidealen hängt dagegen von K_3 ab und kann daher von Temperaturänderungen stark beeinflusst werden.

Der Einfluss des Lösungsmittels auf K_3 wird in der Regel bedeutender sein als der der Temperatur; soweit K_3 in Betracht kommt, gilt daher für den Einfluss einer Änderung des Lösungsmittels auf das Verhalten der Indikatoren[1]) dasselbe wie für den Temperatureinfluss, nur in verstärktem Masse. Ausserdem kann aber die Änderung des Lösungsmittels die Dissociationskonstanten stark ändern und auch hierdurch das Verhalten der Indikatoren beeinflussen. Aber auch hierdurch wird nichts daran geändert, dass die Empfindlichkeit eines idealen Indikators auch durch eine Änderung des Lösungsmittels nur wenig beeinflusst wird, falls er nicht aufhört ein solcher zu sein.

Folgerungen für die Praxis des Titrierens. Sind K und K_2 ermittelt, so ist das Verhalten des Indikators mit Hilfe der hier gegebenen Formeln berechenbar. Andernfalls sollte mit Rücksicht auf die grosse Wichtigkeit der Wahl der geeignetsten Indikatorkonzentration bei nichtidealen Indikatoren wenigstens die günstigste Indikatorkonzentration bestimmt werden. Hierzu dient Gleichung (24). Man wählt also eine bestimmte Farbstärke als Titrierendpunkt und stellt sie durch eine stark alkalische Vergleichslösung von bekanntem Indikatorgehalt dar. Hierdurch ist J_g bekannt. Ferner prüft man, bei welcher Indikatorkonzentration für die gewählte Vergleichsfarbe durch eine bestimmte Änderung der Wasserstoffionenkonzentration die grösste Änderung der Farbstärke auftritt. Beispielsweise kann man für eine Reihe von Indikatorkonzentrationen die Wasserstoffionenkonzentrationen ermitteln (mit Hilfe von Pufferlösungen), bei denen sie gerade die Vergleichsfarbe zeigen, und ausserdem dieselben Indikatorkonzentrationen in Pufferlösungen herstellen, die sich von der die Vergleichsfarbe gebenden im Wasserstoffionenexponenten um ± 1 unterscheiden. Hierdurch wird J_E bekannt. Daraus ergibt sich $\sqrt{K_2/K} = C$. Man kann dann für jede beliebige Endfarbe J_E nach $J_E = CJ_g$ berechnen.

Diese Art der Bestimmung von J_E wird allerdings unmöglich, wenn der Indikator in stark alkalischer Lösung eine weitere Verände-

[1]) Vgl. Thiel, S. 28; Hantzsch, Ber. d. d. chem. Ges. 48, 158 (1915).

rung erleidet, wie dies beim Phenolphtalein der Fall ist, und es nicht gelingt, diese Veränderung in Rechnung zu stellen.

Für die Praxis des Titrierens ist ferner noch hervorzuheben, dass nichtideale Indikatoren sich beim Titrieren auf den Äquivalenzpunkt verhältnismässig günstig verhalten. Auch hierfür ist die Wahl der für diesen Zweck günstigsten Indikatorkonzentration erforderlich. Diese kann aus der scheinbaren Dissociationskonstante und aus Versuchen in folgender Weise bestimmt werden. Die Wasserstoffionenkonzentration beim Äquivalenzpunkt ist für verschiedene Indikatorkonzentrationen nach Gleichung (30) aus der scheinbaren Dissociationskonstante berechenbar. Man kann nun Lösungen des Indikators in Puffergemischen herstellen, welche die zum Wasserstoffionengehalt der Puffermischung gehörige Indikatorkonzentration haben, ferner Lösungen, deren Wasserstoffionenexponent hiervon um ± 1 abweicht (bei gleichem Indikatorgehalt). Der Vergleich dieser Lösungen gestattet, zu beurteilen, bei welcher dem Äquivalenzpunkt entsprechenden Indikatorkonzentration der schärfste Farbenumschlag eintritt.

2. In alkalischer Lösung farblose Indikatorsäuren.

Sie verhalten sich selbstverständlich im wesentlichen wie die in saurer Lösung farblosen Indikatoren. Immerhin ist die Lage des Umschlagpunktes naturgemäss eine andere und die meisten Formeln nehmen eine andere Gestalt an, da nunmehr in Gleichung (13) β durch α zu ersetzen ist. An Stelle der Gleichung (14), (15), (20) treten:

$$E = \frac{[\alpha(1 + kK_3) - 1][1 - \alpha(1 + K_3)]\, l\, 10}{\alpha(k-1)K_3}, \tag{38}$$

worin alle Faktoren aus ähnlichen Gründen wie früher positiv sind,

$$\alpha = g/J, \tag{39}$$

$$E = (1 - \alpha)\, l\, 10. \tag{40}$$

Die g-Werte müssen jetzt durch stark saure Indikatorlösungen von bekannter Indikatorkonzentration J_g dargestellt werden. Dann ist $g = J_g \alpha_s$. Gleichung (17) ($\gamma = J_g/J$) bleibt. An Stelle von (16), (18) und (19) treten:

$$g = J_g/(1 + K_3), \tag{41}$$

$$\alpha = \gamma/(1 + K_3), \tag{42}$$

$$E = \frac{(1-\gamma)(\gamma K - K_1)\, l\, 10}{\gamma(K - K_1)}. \tag{43}$$

Die für den Farbenumschlag bei g möglichen Indikatorkonzen-

trationen liegen zwischen $g(1+K_3)$ und $g(1+kK_3)$, bzw. J_g und $J_g K/K_1$. Die Empfindlichkeit eines idealen Indikators ist wieder um so grösser, je grösser die Indikatorkonzentration und bei gleichem α grösser als die eines nichtidealen Indikators. Letzteres folgt daraus, dass $\alpha(1+kK_3)-1 = \alpha(k-1)K_3-[1-\alpha(1+K_3)] < \alpha(k-1)K_3$ ist. Die Empfindlichkeit eines nichtidealen Indikators steigt wieder mit steigendem k. Statt (21) erhält man:

$$\frac{dE}{dK_3} = \frac{[-kK_3^2\alpha^2+(1-\alpha)^2]\,l\,10}{\alpha(k-1)K_3^2}, \tag{44}$$

woraus ein Maximum von E für:

$$K_3 = (1-\alpha)/\alpha\sqrt{K} = (J-g)/g\sqrt{K} \quad \text{folgt.}$$

An Stelle von (22) tritt:

$$\left.\begin{aligned}\frac{dE}{d\alpha} &= \frac{[1-\alpha^2(1+K_3)(1+kK_3)]\,l\,10}{(k-1)K_3\alpha^2}, \quad \text{bzw.}\\ \frac{dE}{d\gamma} &= \frac{l\,10(K_1-K\gamma^2)}{(K-K_1)\gamma^2},\end{aligned}\right\} \tag{45}$$

an Stelle von (23) die Bedingungen für den Höchstwert der Empfindlichkeit:

$$\alpha_E = \sqrt{\frac{1}{(1+K_3)(1+kK_3)}}, \quad \text{bzw.} \quad \gamma_E = \sqrt{\frac{K_1}{K}}, \tag{46}$$

statt (24): $$J_E = g\sqrt{(1+K_3)(1+kK_3)} = J_g\sqrt{\frac{K}{K_1}}, \tag{47}$$

statt (25): $$E_m = \frac{(\sqrt{K}-\sqrt{K_1})^2\,l\,10}{K-K_1}. \tag{48}$$

Als Grenzen für die Gleichgewichtskonstanten eines brauchbaren Indikators folgen ähnlich wie früher $kK_3 > 100$, $K_3 < 1$, $k > 100$. Für $K_3 = 1$, $k = 100$ ist bei dem günstigsten Wert $\alpha = 0{\cdot}07036$, $E = 1{\cdot}73$. Ferner folgt $K > 50\,K_1$.

Statt der Gleichungen (26), (27) erhält man:

$$\text{für ideale Indikatoren } dc_u/dJ = -Kg/(J-g)^2, \tag{49a}$$

$$\text{für nichtideale Indikatoren } \frac{dc_u}{dJ} = -\frac{K_3\,g\,(K_2-K_1)}{[J-g(1+K_3)]^2}. \tag{49b}$$

Der Vergleich der beiden Formeln zeigt, dass dc_u/dJ beim nichtidealen Indikator absolut genommen grösser ist als beim idealen. Am stärksten tritt dies hervor, wenn J nicht viel grösser ist als g. Bei den in saurer Lösung farblosen Indikatoren war der Unterschied bei grossem J am grössten. Beide Fälle fallen unter den Satz, dass die

Abweichung des nichtidealen Indikators vom idealen um so grösser ist, ein je grösserer Bruchteil des Indikators beim Umschlagspunkt in der in der stark sauren Lösung beständigen Form vorhanden sein muss (je grösser α_u ist).

Statt (28) erhält man:

$$c_u = (K\gamma - K_1)/(1-\gamma). \tag{50}$$

Die Gleichungen (29) und (30) bleiben unverändert, weil sie mit dem Farbenumschlag nichts zu tun haben. Der Unterschied der Wasserstoffionenkonzentration und der freien Säure beim Umschlagspunkt ist um so kleiner, je grösser α, also je kleiner die Indikatorkonzentration gegen g ist.

Statt (31) kommt:

$$J_{ua} = g(1 + K/\sqrt{gK + K_w}), \tag{51}$$

statt (32):

$$F = 0 = \frac{KJ_g - K_1 J}{J - J_g} - \frac{K_w(J - J_g)}{KJ_g - K_1 J} - \frac{K(J - J_g)}{K - K_1}, \tag{52}$$

$$\frac{dF}{dJ} = -\frac{J_g(K - K_1)}{(J - J_g)^2} - \frac{K_w J_g (K - K_1)}{(KJ_g - K_1 J)^2} - \frac{K}{K - K_1}.$$

Die Gleichungen (33a) und (33b) in der Form, in der sie α enthalten, bleiben unverändert; in der Form, in der sie γ enthalten, werden sie:

$$J_{ua} = \frac{K - K_1}{K(K\gamma - K_1)}\left[\left(\frac{K\gamma - K_1}{1 - \gamma}\right)^2 - K_w\right], \tag{53a}$$

$$J_{ua} = \frac{(K - K_1)(K\gamma - K_1)}{K(1 - \gamma)^2}. \tag{53b}$$

Ferner erhält man statt (34a) und (34b):

$$J_{uab} = \frac{K_1 + \sqrt{KK_1}}{KK_1}(KK_1 - K_w), \tag{54a}$$ [1]

$$J_{uab} = K_1 + \sqrt{KK_1}, \tag{54b}$$

statt (35):

$$J_{gb} = J_{uab}\sqrt{K_1/K}. \tag{55}$$

Bei der Titration auf den Äquivalenzpunkt verhalten sich die in alkalischer Lösung farblosen Indikatorsäuren wesentlich ungünstiger als die in saurer Lösung farblosen. Für nichtideale Indikatoren geht aus

[1] Die Titration auf den Äquivalenzpunkt beim günstigsten g-Wert wird mit Rücksicht auf $K > 50 K_1$ bei $K_w = 10^{-14}$ unausführbar, wenn $K_1 \leq 1{\cdot}41 . 10^{-8}$, $K \lesseqgtr 7{\cdot}05 . 10^{-7}$ oder, wenn K_1 kleiner, auch bei noch grösseren Werten der scheinbaren Dissociationskonstante.

dem Vorstehenden hervor, dass es bei den in alkalischer Lösung farblosen viel leichter vorkommen kann, dass die Titration nicht bei dem für die Empfindlichkeit günstigsten α-Wert ausführbar ist. Tritt dies ein, so liefert der für beide Arten von Indikatoren gültige erste Teil von Gleichung (33a) einen nur von den Gleichgewichtskonstanten abhängigen Minimalwert für das anzuwendende α, da die Indikatorkonzentration positiv sein muss. Dazu ist erforderlich:

$$\alpha > (K_1 + \sqrt{K_w}) / (m + n\sqrt{K_w}).$$

Wie aus den Formeln für die Empfindlichkeit (14) und (38) hervorgeht, von denen bei sonst gleichem Bau erstere $1-\alpha$, letztere α im Nenner enthält, ist bei den in saurer Lösung farblosen Indikatoren ein grösseres α als dem Empfindlichkeitsmaximum entspricht, für die Empfindlichkeit nicht so ungünstig wie bei den in alkalischer Lösung farblosen. Das geht auch daraus hervor, dass das Empfindlichkeitsmaximum bei ersteren mit Rücksicht auf Gleichung (23) und die bei ihnen denkbaren Konstantenwerte bei grossen α-Werten liegt, bei letzteren dagegen zufolge Gleichung (46) bei kleinen.

Für ideale Indikatoren ergibt sich das gleiche Verhalten aus den Gleichungen (31) und (51). Wählt man g so klein als es die Farbstärke des Indikators erlaubt, so werden sich die beiden Arten von Indikatoren nicht allzusehr unterscheiden. Nimmt man beispielsweise:

$$g = K = \sqrt{K_w} = 10^{-7},$$

wobei dies der kleinste mögliche Wert von g sein soll, so ist für einen in saurer Lösung farblosen Indikator nach (31) $g/J = 0{\cdot}382$ und nach den Gleichungen (15) und (20) $E = 0{\cdot}618 \,.\, l\,10$. Durch Wahl eines grösseren g wird aber die Sachlage günstiger, da nach (31) J rascher wächst als g, daher g/J kleiner, α und damit E grösser werden. Bei dem in alkalischer Lösung farblosen Indikator hat man für $g = 10^{-7}$ nach den Gleichungen (51), (39) und (40) $E = 0{\cdot}411 \,.\, l\,10$. Diese Empfindlichkeit wird durch Wahl grösserer g verschlechtert, da nach Formel (51) J langsamer wächst als g und daher α grösser, E aber nach Gleichung (40) kleiner wird.

Wie bei den in saurer Lösung farblosen Indikatoren können alle Erscheinungen mit Hilfe der scheinbaren Dissociationskonstante des Indikators und der Dissociationskonstante der gefärbten Form, die jetzt der Bezeichnung K_1 entspricht, berechnet werden. Durch kolorimetrische Versuche kann jetzt $J\alpha / J'\alpha'$ oder $J\alpha / J'\alpha'_s$ ermittelt werden. Der Zusammenhang dieser Grössen mit K_1 wird durch folgende, an Stelle der Gleichungen (36) und (37) tretende Gleichungen gegeben:

$$\frac{J\alpha}{J'\alpha'} = \frac{J(c_5 + K_1)(c_5' + K)}{J'(c + K)(c_5' + K_1)}, \tag{56}$$

$$\frac{J\alpha}{J'\alpha_s'} = \frac{J(c_5 + K_1)}{J'(c_5 + K)}. \tag{57}$$

Die Indikatorkonzentration, welche schon in stark alkalischer Lösung die durch J_g definierte Färbung gibt, ist KJ_g/K_1. Für den Einfluss der Temperatur, des Lösungsmittels und die Praxis des Titrierens gilt dasselbe wie bei den in alkalischer Lösung gefärbten Indikatoren; nur treten überall an Stelle der stark alkalischen die stark sauren Lösungen als Vergleichslösungen. Die für die Berechnung der geeignetsten Indikatorkonzentration erforderliche Konstante ist $C = \sqrt{K/K_1}$.

Zur Erläuterung des Verhältnisses zwischen Umschlagpunkt und Äquivalenzpunkt soll auch für in saurer Lösung gefärbte Indikatorsäuren ein Zahlenbeispiel gegeben werden. Sowohl für den idealen als für den nichtidealen Indikator wird $K = 10^{-7}$, $g = 10^{-7}$, $K_w = 10^{-14}$ vorausgesetzt, für den nichtidealen ausserdem $K_1 = 10^{-9}$, was mit $K_3 = 1$, $K_2 = 1{\cdot}99 \,.\, 10^{-7}$, $k = 199$ im Einklang steht. Für den nichtidealen Indikator gilt folgendes: mögliche Indikatorkonzentrationen zwischen $2 \,.\, 10^{-7}$ und $200 \,.\, 10^{-7}$, $J_g = 2 \,.\, 10^{-7}$, bester J-Wert $2 \,.\, 10^{-6}$, wobei die Empfindlichkeit $E = 1{\cdot}884$ ist.

			Idealer Indikator			Nichtidealer Indikator		
J	α_u	$10^7 c_a$	$10^7 c_u$	E	$10^7 B_u$	$10^7 c_u$	E	$10^7 B_u$
10^{-5}	0·01	9·57	0·01	2·28	197·99	0·01	1·14	197·02
10^{-6}	0·10	2·91	0·11	2·07	17·89	0·24	1·77	12·04
$3 \,.\, 10^{-7}$	0·33	1·70	0·5	1·54	3·5	1·97	0·76	— 0·45
$2 \,.\, 10^{-7}$	0·5	1·48	1	1·15	1·0	∞	0	$-\infty$

B_u ist die Konzentration der freien Base beim Umschlagpunkt; negatives Zeichen bedeutet freie Säure. Titriert man also auf die erste schwache Färbung, so tritt der Farbenumschlag für die im Beispiel benutzten Indikatorkonstanten und -konzentrationen beim idealen Indikator immer und beim nichtidealen wenigstens in dem Bereich, wo die Empfindlichkeit nicht sehr klein ist, ein, wenn überschüssige Base da ist. Hierdurch unterscheiden sich die in saurer Lösung gefärbten Indikatoren von den in alkalischer Lösung gefärbten. Bei ersteren tritt der Umschlag erst ein, wenn der Indikator fast vollständig ionisiert ist, wozu meist ein Basenüberschuss erforderlich ist, bei letzteren dagegen, sobald ein kleiner Bruchteil ionisiert ist, was schon in schwach saurer Lösung möglich ist.

Will man auf den Äquivalenzpunkt titrieren, so sind für die angegebenen durch g gekennzeichneten Endfärbungen die unter J_{ua} angegebenen Indikatorkonzentrationen zu wählen. Beim nichtidealen Indikator kann der günstigste γ-Wert ($\gamma = 0{\cdot}1$) nicht erreicht werden, da $KK_1 < K_w$.

g	10^{-7}	10^{-6}	3.10^{-6}
		Idealer Indikator	
$10^7 J_{ua}$	1·71	13·01	35·39
α	0·58	0·76	0·85
E	0·95	0·53	0·35
		Nichtidealer Indikator	
$10^7 J_{ua}$	3·14	24·15	67·60
γ	0·64	0·83	0·89
α	0·32	0·41	0·44
E	0·83	0·40	0·26

Die erreichbare Empfindlichkeit beim Titrieren auf den Äquivalenzpunkt ist also nur gering. Aber auch hier wiederholt sich die Erscheinung, dass der nichtideale Indikator sich beim Titrieren auf den Äquivalenzpunkt nicht viel ungünstiger verhält als der ideale.

III. Einfarbige Indikatorbasen.

Es ist schon erwähnt worden, dass für diese dieselben Ansätze gelten wie für saure Indikatoren [Gleichungen (1) bis (10)], wenn man unter c_5 jetzt die Hydroxylionenkonzentrationen und unter J_1H die in alkalischer Lösung überwiegende Form versteht. Demgemäss ist im Texte das Wort Wasserstoffionenkonzentration überall durch Hydroxylionenkonzentration zu ersetzen. Ferner sind [z. B. in den Formeln (11) und (12)] die Indices a und s zu vertauschen.

1. In saurer Lösung farblose Indikatorbasen.

In saurer Lösung farblose Indikatorbasen verhalten sich wie in alkalischer Lösung farblose Indikatorsäuren. Bezeichnet man wieder die Konzentration der Wasserstoffionen mit $10^{-\nu}$, so gelten die Gleichungen (38) bis (48) und (51) bis (57) unverändert. Nur ist in Gleichung (57) auf der linken Seite statt α_s', α_a' zu schreiben. J_g ist die Indikatorkonzentration, welche in stark alkalischer Lösung die Farbstärke gibt, welche der Konzentration g der farbigen Form entspricht. Es ist also $g = J_g \alpha_a$.

Für die Indikatorkonstanten ist zu verlangen $kK_3 > 100$, $K_3 < 1$, $K > 50 K_1$.

Die Formeln (49a) und (49b) gelten ebenfalls; jedoch ist unter c_u die Hydroxylionenkonzentration beim Umschlagpunkt zu verstehen. Die Schlussfolgerungen sind dieselben wie bei in alkalischer Lösung farblosen Indikatorsäuren. Um die übrigen Formeln mit denen für saure

Indikatoren vergleichbar zu machen, soll die Wasserstoffionenkonzentration eingeführt werden; sie wird im folgenden mit h bezeichnet, wobei $h(OH') = K_w$. So erhält man statt (50):

$$h_u = \frac{K_w(1-\gamma)}{K\gamma - K_1}, \tag{58}$$

statt (29):

$$S = -B = h - \frac{K_w}{h} + \frac{KJh}{K_w + Kh} = -c_5 + \frac{K_w}{c_5} + \frac{KJ}{c_5 + K}, \tag{59}$$

wo c_5 die Hydroxylionenkonzentration bedeutet, statt (30):

$$\left.\begin{aligned} F = 0 = h_a - \frac{K_w}{h_a} + \frac{KJh_a}{K_w + Kh_a}, \\ F' = 1 + \frac{K_w}{h_a^2} + \frac{K_w KJ}{(K_w + Kh_a)^2}. \end{aligned}\right\} \tag{60}$$

Näherungswerte gewinnt man aus $h_a = \frac{K_w}{2J}\left(1 + \sqrt{1 + \frac{4J}{K}}\right)$ oder, was damit identisch ist, aus derselben Formel wie bei sauren Indikatoren, wenn man nunmehr unter c_a die Konzentrationen der Hydroxylionen beim Äquivalenzpunkt versteht.

Das bei den in alkalischer Lösung farblosen Indikatorsäuren gegebene Zahlenbeispiel gilt auch für in saurer Lösung farblose Indikatorbasen. Nur sind die c jetzt Konzentrationen der Hydroxylionen und die unter $10^7 B_u$ angegebenen Zahlen nunmehr Konzentrationen der freien Säure ($10^7 S_u$) beim Umschlagpunkt. Die Wasserstoffionenkonzentrationen beim Äquivalenz- und Umschlagpunkt h_a und h_u finden sich in folgender Tabelle:

J	10^{-5}	10^{-6}	3.10^{-7}	2.10^{-7}
$10^7 h_a$	0·10	0·34	0·59	0·68
$10^7 h_u$ (idealer Indikator)	99	9	2	1
$10^7 h_u$ (nichtidealer Indikator)	98	4·21	0·51	0

Die zur Ermittlung von K_1 verwendbare Indikatorkonzentration, welche schon in stark saurer Lösung die durch J_g definierte Färbung gibt, ist KJ_g/K_1, $C = \sqrt{K/K_1}$.

2. In alkalischer Lösung farblose Indikatorbasen.

Sie verhalten sich wie die in saurer Lösung farblosen Indikatorsäuren. Es gelten die Gleichungen (14) bis (25) und (31) bis (37), wobei in (37) statt α_a' α_s' zu schreiben ist. J_g ist die Indikatorkonzentration in stark saurer Lösung, welche die Konzentration der farbigen Form g hat. Ferner gelten (49), wobei c_u Hydroxylionenkonzentrationen sind, (58)

bis (60). Die Indikatorkonzentration, welche schon in stark alkalischer Lösung die durch J_g definierte Färbung gibt, ist $K_2 J_g / K$, $C = \sqrt{K_2 / K}$.

IV. Zweifarbige Indikatoren.

Für zweifarbige Indikatoren hat Noyes verlangt, dass keine farbige Form sowohl in saurer als in alkalischer Lösung in nennenswertem Betrag da sein dürfe. Diese Forderung ist etwas zu weitgehend. Es sind auch brauchbare zweifarbige Indikatoren denkbar, die weder in saurer noch in alkalischer Lösung praktisch vollständig aus nur einer der beiden Formen bestehen. Für solche Indikatoren werden die durch beide Formen hervorgebrachten Mischfarben, die sie in stark saurer und stark alkalischer Lösung zeigen, dieselbe Rolle spielen, wie die Farben der beiden reinen Formen bei Indikatoren, die in den Grenzlösungen praktisch nur in einer Form da sind. Notwendig ist nur, dass diese Mischfarben in stark saurer und stark alkalischer Lösung sich genügend stark unterscheiden. Das kann schon der Fall sein, wenn beispielsweise die beiden reinen Formen des Indikators grün und rot sind und in stark saurer Lösung in ungefähr gleicher Menge (entsprechend einer gelblichen Mischfarbe) auftreten, während etwa in alkalischer Lösung die rote Form fast ausschliesslich vorhanden ist. Es kann daher ein zweifarbiger Indikator noch brauchbar sein, wenn etwa $\alpha_s = 0{\cdot}5$, $\alpha_a = 0{\cdot}1$ oder $\alpha_s = 0{\cdot}9$, $\alpha_a = 0{\cdot}5$ ist. Auch $\alpha_s = {}^3/_4$, $\alpha_a = {}^1/_4$ ist denkbar, wenn auch grössere Annäherung an $\alpha_s = 1$, $\alpha_a = 0$ selbstverständlich besser ist. Aus diesen Annahmen über die bei Indikatoren möglichen α-Werte ergeben sich die möglichen a- und Konstantenwerte; sie sind für zweifarbige Indikatorsäuren in folgender Zusammenstellung enthalten:

α_s	α_a	a_s	a_a	K_s	kK_s	k
0·5	0·1	1	0·11	$\leqq 1$	$\geqq 9$	> 9
0·9	0·5	9	1	$\leqq 0{\cdot}11$	$\geqq 1$	> 9
${}^3/_4$	${}^1/_4$	3	${}^1/_3$	$\leqq {}^1/_3$	$\geqq 3$	> 9

Für zweifarbige Indikatorbasen sind die Indices s und a zu vertauschen.

Für den Einfluss der Temperatur und des Lösungsmittels gilt (vielleicht mit Ausnahme der Bemerkungen über Empfindlichkeit) das bei den einfarbigen Indikatoren Gesagte.

Die Empfindlichkeit des Farbenumschlags lässt sich bei einem zweifarbigen Indikator nicht allgemein formulieren. Noyes nimmt an,

dass der Titrierendpunkt bei Umwandlung von 5—20 % am besten erkannt wird. Bjerrum[1]) hält es für das Wahrscheinlichste, dass die Genauigkeit der Titrierung am grössten in der Mitte ist, weist aber auch darauf hin, dass das Verhalten eines zweifarbigen Indikators, dessen beide Farben sehr verschieden stark sind, sich dem eines einfarbigen Indikators nähern muss. Ich halte diese Auffassung Bjerrums für durchaus richtig. Es sind alle möglichen Übergänge zwischen einfarbigen Indikatoren und jenen Indikatoren denkbar, deren zwei Farben gleich intensiv sind.

Als typische zweifarbige Indikatoren will ich solche bezeichnen, welche für einen bestimmten α-Wert α_0 eine empfindliche Mischfarbe geben, die durch kleine Änderungen von α ihren Farbton stark ändert, also Indikatoren, bei denen man unabhängig von der Indikatorkonzentration, welche die Farbstärke bestimmt, auf einen bestimmten Farbton titrieren kann. Im Gegensatz dazu titriert man bei einfarbigen Indikatoren auf eine bestimmte Farbstärke. Der Fall eines typischen zweifarbigen Indikators liegt etwa beim Lackmus vor.

Die Empfindlichkeit eines typischen zweifarbigen Indikators habe ich in folgender Weise zu formulieren versucht, ohne das Ergebnis als besonders befriedigend bezeichnen zu wollen. Der Ausdruck für die Empfindlichkeit muss bei einem typischen Indikator jedenfalls für ein bestimmtes α (unabhängig von der Indikatorkonzentration) einen Höchstwert liefern. Einen solchen Ausdruck bekommt man, wenn man annimmt, dass der Farbton in der Gegend der empfindlichen Mischfarbe durch den in Bruchteilen der Indikatorkonzentration ausgedrückten Überschuss der Konzentration der einen Indikatorform über die zur Entstehung der empfindlichen Mischfarbe erforderliche gemessen werden kann. Bei der Umschlagfarbe ist die Konzentration von J_1H (dissociiert und undissociiert) $J\alpha_0$, die von J_2H $J(1-\alpha_0)$. Ist $\alpha > \alpha_0$, so ist die Konzentration von J_2H nur $J(1-\alpha)$. Da zur Erzeugung der Umschlagfarbe J_1H und J_2H im Verhältnis $\alpha_0 : (1-\alpha_0)$ stehen müssen, ist dann zur Erzeugung der Umschlagfarbe die J_1H-Konzentration $J(1-\alpha)\,\alpha_0/(1-\alpha_0)$ erforderlich. Für die Änderung des Farbtons bleiben dann von J_1H:

$$J[\alpha-(1-\alpha)\,\alpha_0/(1-\alpha_0)] = (\alpha-\alpha_0)\,J/(1-\alpha_0)$$

übrig. Für $\alpha > \alpha_0$ erhält man in gleicher Weise als Überschuss von J_2H $(\alpha_0-\alpha)\,J/\alpha_0$. Als Empfindlichkeit wäre dann die Änderung dieser Ausdrücke mit der Wasserstoffiononkonzentration anzusetzen. In beiden Fällen erhält man:

$$E = \pm A' \frac{d\alpha}{d\nu},$$

worin A' eine Konstante ist, die aber nicht blos von der Natur des Indikators, sondern auch von der gewählten Endfarbe abhängen und ausserdem noch zu beiden Seiten der Endfarbe verschieden sein kann. Es soll aber trotzdem ein nur von der

[1]) S. 53.

Natur des Indikators abhängiges A' vorausgesetzt werden. Dann erhält man für ideale Indikatoren:

$$E = A\alpha(1-\alpha). \tag{61}$$

Dieser Ausdruck gibt ein Maximum für $\alpha = 1/2$. Am empfindlichsten wäre also der Indikator, wenn die Umschlagfarbe so gewählt werden kann, dass bei ihr beide Formen in gleicher Menge da sind. Doch würde sich die Empfindlichkeit auch bei beträchtlichen Abweichungen von diesem Verhältnis nicht stark ändern, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

α	0·9	0·8	0·7	0·6	0·5	0·2
$\alpha(1-\alpha)$	0·09	0·16	0 21	0·24	0·25	0·16

Die Indikatorkonzentration soll nach dieser Formel auf die Empfindlichkeit keinen Einfluss haben. Das wird in Wirklichkeit nur innerhalb gewisser Grenzen zutreffen, da bei zu grosser Indikatorkonzentration, also zu dunkler Färbung der Lösung die Erkennung von Farbänderungen jedenfalls schwieriger wird.

Für einen nichtidealen Indikator erhält man:

$$E = \frac{A[\alpha(1+kK_s)-1][1-\alpha(1+K_s)]}{K_s(k-1)}. \tag{62}$$

Die Formel enthält die Gleichgewichtskonstanten des Indikators in derselben Verbindung wie Gleichung (14). Die Empfindlichkeit ist wie bei idealen Indikatoren von der Indikatorkonzentration unabhängig. Eine theoretische Beschränkung für die Indikatorkonzentration existiert bei den typischen zweifarbigen Indikatoren nicht. Aus Gleichung (62) folgt ein Empfindlichkeitsmaximum für:

$$\alpha_E = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{1+kK_s} + \frac{1}{1+K_s}\right) = \frac{1}{2}(\alpha_a + \alpha_s). \tag{63}$$

Das Empfindlichkeitsmaximum tritt also dann ein, wenn die gewählte Umschlagfarbe jenem α-Wert entspricht, der das arithmetische Mittel aus den Grenzwerten in stark saurer und stark alkalischer Lösung ist. In dieser Beziehung verhalten sich also die typischen nichtidealen zweifarbigen Indikatoren geradeso wie die idealen, nur dass bei letzteren die Grenzwerte von α 1 und 0 sind.

Grosses k ist für die Empfindlichkeit günstig. Den günstigsten Wert von K_s erhält man, wenn man aus dE/dK_s die Maximumbedingung ausrechnet und darin den günstigsten Wert von α einsetzt. Man erhält so $K_s = 1/\sqrt{k}$. Da k möglichst gross sein soll, sind die günstigsten Werte $k = \infty$, $K_s = 0$, d. h. die Werte eines idealen Indikators. Wenn die Bedingung $K_s = 1/\sqrt{k}$ erfüllt ist, hat α_E wie bei idealen Indikatoren den Wert $1/2$.

Während die vorstehenden Erörterungen über die Empfindlichkeit keine sichere Grundlage haben, lassen sich dagegen die Beziehungen zwischen Umschlagpunkt, Äquivalenzpunkt, Wasserstoffionenkonzentration und Gleichgewichtskonstanten auch für typische zweifarbige Indikatoren exakt darstellen. Diesbezüglich muss wieder zwischen sauren und basischen Indikatoren unterschieden werden.

1. Typische zweifarbige Indikatorsäuren.

Bei zweifarbigen Indikatoren kann man als Titrationsendpunkt benutzen eine empfindliche Umschlagfarbe, oder die Farben, welche auftreten, wenn die beiden Grenzfarben durch Vermehrung der in kleinerer Menge vorhandenen farbigen Form eben deutlich geändert werden, oder endlich beliebige dazwischenliegende Farben mit Hilfe einer Vergleichslösung. Ist ein bestimmter Farbenton als Endfarbe gewählt, so ist das α des Umschlagpunktes eine Konstante (unabhängig von der Indikatorkonzentration), für die allerdings Werte zwischen etwa 0·2 und 0·8 gewählt werden können.

Die folgenden Gleichungen (64) bis (66) und (73) bis (79) [(77) in der Form, in der sie β nicht enthält] gelten auch für einfarbige Indikatoren. Die α enthaltenden können aber in der Regel bei diesen keine Verwendung finden, weil man bei ihnen bei wechselnder Indikatorkonzentration nicht auf ein bestimmtes α, sondern auf ein bestimmtes $J\alpha$ titriert.

Die Wasserstoffionenkonzentration beim Umschlagpunkt c_u berechnet sich wieder aus Gleichung (9) oder (10) durch Einsetzung des dem Umschlagpunkt entsprechenden α-Wertes α_u. Für die Konzentration der freien Säure oder Base bei der Wasserstoffionenkonzentration c_5 gelten wieder die Gleichungen (29). Durch Einsetzung von c_u statt c_5 erhält man die freie Säure beim Umschlagpunkt. Man kann Gleichung (29) anwenden, wenn die Wasserstoffionenkonzentration durch Versuche ermittelt wird. Drückt man c_u durch α_u aus, so erhält man:

für ideale Indikatoren $$S_u = \frac{\alpha_u K}{1-\alpha_u} - (1-\alpha_u)\left(\frac{K_w}{K\alpha_u} + J\right), \quad (64)$$

für nichtideale

$$S_u = \frac{\alpha_u m - K_1}{1-\alpha_u n} - (1-\alpha_u n)\left[\frac{K_w}{\alpha_u m - K_1} + \frac{KJ}{K-K_1}\right]. \quad (65)$$

Für den Fall, dass α den Wert α_E hat, gehen beide Formeln über in:

$$S_u = K - K_w/K - J/2. \quad (66)$$

Bei einem nichtidealen Indikator ist der einem bestimmten Farbenton entsprechende α-Wert nicht bestimmbar. Es kann aber jeder beliebige Farbton dargestellt werden, indem man eine stark saure und eine stark alkalische Lösung von gleicher Indikatorkonzentration in passender Schichtdicke hintereinander schaltet. Das Verhältnis der beiden Schichtdicken bestimmt den Farbton. Der Zusammenhang zwischen dem Verhältnis der beiden Schichtdicken und dem α des be-

treffenden Farbtons ergibt sich folgendermassen. Ist die Indikatorkonzentration J, der Querschnitt des Lichtbündels $1/d$ qcm, die Dicke der Schicht $1000d$ cm, so kommen in der Lösung zur Wirkung $J\alpha$ Mole von J_1H (dissociiert und undissociiert) und $J(1-\alpha)$ Mole von J_2H. Derselbe Farbton soll hergestellt werden durch Hintereinanderschalten einer stark sauren Lösung von der Schichtdicke $1000d\beta$ und einer stark alkalischen Lösung von der Schichtdicke $1000d(1-\beta)$. In der stark sauren Lösung kommen zur Wirkung $J\alpha_s\beta = J\beta/(1+K_3)$ Mole von J_1H und $J(1-\alpha_s)\beta = JK_3\beta/n$ Mole J_2H. Die stark alkalische Schicht enthält $J\alpha_a(1-\beta) = J(1-\beta)/(1+kK_3)$ Mole J_1H und $J(1-\alpha_a)(1-\beta) = JkK_3(1-\beta)/(1+kK_3)$ Mole J_2H. Soll nun die Wirkung der beiden hintereinander geschalteten Schichten auf das Licht dieselbe sein wie die der Lösung, welche den Bruchteil α als J_1H enthält, so müssen die zur Wirkung kommenden Mengen von J_1H gleich sein. Daraus folgt:

$$\alpha = \beta\left(\frac{1}{1+K_3} - \frac{1}{1+kK_3}\right) + \frac{1}{1+kK_3} = \frac{1}{m}\left(K_1 + \frac{K_3(K_2-K_1)\beta}{n}\right). \quad (67)$$

Hat α den Wert α_E, so ist $\beta = 1/2$. Setzt man den Wert von α aus (67) in (65) ein, so erhält man:

$$S_u = \frac{K\beta_u}{1-\beta_u} - (1-\beta_u)\left[\frac{K_w}{K\beta_u} + J\right]. \quad (68)$$

Die Formel für S_u ist also bei idealen [Gleichung (64)] und nichtidealen Indikatoren identisch, wenn man den Farbton durch das Längenverhältnis ausdrückt, in dem man die stark saure und die stark alkalische Lösung hintereinander schalten muss, um den gewünschten Farbton zu erhalten.

Für die Wasserstoffionenkonzentration beim Äquivalenzpunkt gilt die Gleichung (30). Die Wasserstoffionenkonzentration beim Umschlagpunkt erhält man aus Gleichung (9), welche durch Einführung von α aus (67) übergeht in:

$$c_u = K\beta/(1-\beta). \quad (69)$$

Diese Gleichung ermöglicht, β statt auf dem früher angegebenen umständlichen Weg durch Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration in einer Lösung des betreffenden Farbtons und aus der scheinbaren Dissociationskonstante zu ermitteln. Man hat:

$$\beta = c_u/(K+c_u). \quad (70)$$

Selbstverständlich kann diese Gleichung auch zur Bestimmung von K benutzt werden, da ja jede der drei Grössen c_u, β und K experimentell bestimmt werden kann.

Für das Zusammenfallen des Umschlagpunktes mit dem Äquivalenzpunkt ist wieder eine bestimmte Indikatorkonzentration erforderlich. Sie ist:

$$J_{ua} = \frac{\beta_u K}{(1-\beta_u)^2} - \frac{K_w}{K\beta_u} = \frac{K+c_u}{K}\left(c_u - \frac{K_w}{c_u}\right), \tag{71}$$

für den Fall $\alpha = \alpha_E$:

$$J_{ua} = 2(K - K_w/K). \tag{72}$$

J_{ua} kann nur positiv sein, wenn $\beta \geqq \sqrt{K_w}/(K + \sqrt{K_w})$. Bei kleineren β-Werten ist das Titrieren auf den Äquivalenzpunkt nicht möglich. Soll das Titrieren auf den Äquivalenzpunkt bei $\beta = 1/2$ möglich sein, so muss $K > \sqrt{K_w}$ sein.

Man sieht, dass auch bei nichtidealen typischen zweifarbigen Indikatoren alle Beziehungen zwischen Wasserstoffionenkonzentration, freier Säure oder Base, Umschlag- und Äquivalenzpunkt mit Hilfe der scheinbaren Dissociationskonstante und des experimentell bestimmbaren β ohne Heranziehung der eigentlichen Gleichgewichtskonstanten berechnet werden können.

Aus Formel (69) ergibt sich (und zwar auch für nichtideale Indikatoren), die schon von Noyes[1]) und Bjerrum[2]) hervorgehobene geringe Anpassungsfähigkeit der zweifarbigen Indikatoren gegenüber den einfarbigen, wie folgende Zusammenstellung der Wasserstoffionenkonzentrationen für verschiedene Umschlagfarben (verschiedene β) zeigt:

β	0·9	0·8	0·6	0·5	0·4	0·2	0·1
c_u	$9K$	$4K$	$1·5K$	K	$0·67K$	$0·25K$	$0·11K$

Wenn β nur zwischen 0·2 und 0·8 gewählt werden kann, kann die Wasserstoffionenkonzentration beim Umschlagpunkt um nicht viel mehr als eine Zehnerpotenz verschoben werden. Dagegen kann ich, soweit typische zweifarbige Indikatoren in Betracht kommen, der Ansicht von Bjerrum[3]) nicht beistimmen, dass eine bestimmte Änderung der Wasserstoffionenkonzentration bei grösserer Indikatorkonzentration eine grössere Farbänderung gebe, und dass der kleineren Indikatorkonzentration ein kleineres Umwandlungsintervall entspreche. Bei einem typischen zweifarbigen Indikator hängt der Farbton und daher auch die Farbänderung nur von β ab, welches selbst von der Indikatorkonzentration nicht abhängt [Gleichung (70)]. Eine scheinbare Vergrösserung des Umwandlungsintervalls kann allerdings bei grösseren Indikator-

[1]) S. 827.
[2]) S. 54.
[3]) S. 55.

konzentrationen dadurch zustande kommen, dass die Lösung zu dunkel wird und daher die Änderung des Farbtons schwer erkannt werden kann. Diese Schwierigkeit könnte durch Wahl passender Titriergefässe vermieden werden (z. B. flache rechtwinklige Gefässe, in denen eine dünne Schicht im durchfallenden Licht beobachtet werden kann). Es muss übrigens hervorgehoben werden, dass die Bemerkungen Bjerrums sich auf Methylorange beziehen, also auf einen Indikator, der wahrscheinlich nicht als typische zweifarbige Indikatorsäure aufzufassen ist.

Folgendes Zahlenbeispiel bezieht sich auf $K = 10^{-7}$, $K_w = 10^{-14}$:

$\beta =$		0·9	0·8	0·7	0·6	0·5	0·4	0·3	0·2	0·1
J	$10^7 c_a$	$10^7 S_u$								
10^{-5}	9·57	−1·11	−16·25	−28·10	−39·17	−50	−60·83	−71·90	−83·75	−98·89
10^{-6}	2·91	+7·89	+ 1·75	− 1·10	− 3·17	− 5	− 6·83	− 8·90	−11·75	−17·89
$3 . 10^{-7}$	1·70	+8·59	+ 2·95	+ 1·00	− 0·37	− 1·5	− 2·63	− 4·00	− 6·15	−11·59
$2 . 10^{-7}$	1·48	+8·69	+ 3·35	+ 1·30	+ 0·03	− 1	− 2·03	− 3·30	− 5·35	−10·69
		$10^7 J_{ua}$								
		88·88	18·75	6·34	2·08	0	negativ	—	—	—
		$10^7 c_u$								
		9	4	2·33	1·50	1·0	0·67	0·43	0·25	0·11

Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten des Indikators[1]). Wenn man Spektralbezirke ausfindig machen kann, in denen nur je eine der beiden farbigen Indikatorformen absorbiert, so ist die Bestimmung von K_1 und K_2 nach den Gleichungen (36) und (56) durch spektrokolorimetrische Messungen möglich. K_3 ergibt sich dann aus der scheinbaren Dissociationskonstante. Es wird aber bei einem zweifarbigen nichtidealen Indikator nicht leicht sein, mit genügender Schärfe nachzuweisen, dass in einem bestimmten Spektralbezirk wirklich nur die eine Form absorbiert. Denn wenn eine Form überhaupt in einem bestimmten Spektralbezirk absorbiert, so gibt es keine Lösung, gleichgültig welcher Indikator- und Wasserstoffionenkonzentration, die in diesem Bezirk nicht absorbieren würde, da eben bei einem nichtidealen Indikator Lösungen nicht herstellbar sind, welche diese Form nicht enthalten. Ob dann die Absorption nur von dieser einen Form herrührt, wird schwer zu entscheiden sein. Einen Anhaltspunkt können die Beziehungen zwischen Konstitution und Absorptionsspektrum geben.

---

[1]) Die Darlegungen und Formeln dieses Abschnitts gelten, soweit sie nicht β enthalten, für beliebige Indikatoren.

Wenn man nicht Messungen vornehmen kann, bei denen nur eine Form absorbiert, können auch optische Messungen nur den Wert der scheinbaren Dissociationskonstante, aber nicht die wirklichen Gleichgewichtskonstanten liefern. Dies geht aus folgendem hervor. Bezeichnet L die Intensität des durchgelassenen, L_0 die des einfallenden Lichtes, $\varkappa_1$ und $\varkappa_2$ die Absorptionskonstanten der beiden Indikatorformen für die Konzentration 1 und eine bestimmte Lichtart, d die Schichtdicke, so ist:

$$L = L_0 e^{-J[\varkappa_1 \alpha + \varkappa_2 (1-\alpha)]d}.$$

Es ist also die Grösse $\mu = \varkappa_1 \alpha + \varkappa_2 (1 - \alpha)$ experimentell bestimmbar. Indem man die Werte von α_s und α_a aus Gleichung (12) einsetzt, erhält man in stark saurer Lösung:

$$\mu_s = (\varkappa_1 + \varkappa_2 K_3)/(1 + K_3), \tag{73}$$

in stark alkalischer:

$$\mu_a = (\varkappa_1 + \varkappa_2 k K_3)/(1 + k K_3). \tag{74}$$

Aus diesen experimentell bestimmbaren μ-Werten folgt:

$$\varkappa_1 = \frac{K_2 n \mu_s - m \mu_a}{K_2 - K_1}, \tag{75}$$

$$\varkappa_2 = \frac{m \mu_a - K_1 n \mu_s}{K_3 (K_2 - K_1)}. \tag{76}$$

Führt man diese Werte der $\varkappa$, die ohne Kenntnis der Indikatorkonstanten nicht berechenbar sind, in die Gleichung für μ ein und ausserdem α aus Gleichung (8) oder (67), wodurch c_5 oder β in die Formel eingeht, so erhält man:

$$\mu = (\mu_s c_5 + K \mu_a)/(K + c_5) = \mu_s \beta + \mu_a (1 - \beta). \tag{77}$$

Die Formel lehrt, dass die Bestimmung von μ und β überhaupt nicht zur Kenntnis irgend einer Gleichgewichtskonstanten führt, da die μ aus μ_s, μ_a und β nach der Mischungsregel berechenbar sind, ferner, dass man aus den μ und c_5 nur die scheinbare Dissociationskonstante erhält.

Anders verhält sich die Sache nur, wenn ein $\varkappa$ Null ist. Für $\varkappa_1 = 0$ hat man $\mu_s = \varkappa_2 K_3/(1 + K_3)$, $\mu_a = \varkappa_2 k K_3/(1 + k K_3)$, und daraus:

$$\frac{\mu_a}{\mu_s} = \frac{K_2}{K}, \quad \frac{\mu}{\mu'} = \frac{(c_5 + K_2)(c_5' + K)}{(c_5 + K)(c_5' + K_2)}, \tag{78}$$

für $\varkappa_2 = 0$:

$$\frac{\mu_a}{\mu_s} = \frac{K_1}{K}, \quad \frac{\mu}{\mu'} = \frac{(c_5 + K_1)(c_5' + K)}{(c_5 + K)(c_5' + K_1)}. \tag{79}$$

Es geht daraus hervor, dass die Bestimmung der einzelnen Dissociations- und Umlagerungskonstanten eines Indikators auf optischem Wege nur möglich ist, wenn man Spektralbezirke hat, in denen nur je eine Form absorbiert. Hierher gehört selbstverständlich die Konstantenbestimmung bei einfarbigen Indikatoren, bei denen ja für die farbige Form diese Bedingung erfüllt ist. Für diese ist daher auch die spektrophotometrische Untersuchung der stark sauren und der stark alkalischen Lösung (Bestimmung von μ_a und μ_s) zur Konstantenbestimmung geeignet [Gleichung (78), (79)].

Alle optischen Bestimmungen sind übrigens einer Fehlerquelle ausgesetzt. Sie setzen nämlich voraus, dass undissociierte Verbindungen und die dazu gehörigen Ionen genau gleich absorbieren, eine Voraussetzung, die vielleicht nicht streng erfüllt ist. Inwieweit kleine Abweichungen von dieser Annahme die Ergebnisse fälschen können, müsste erst untersucht werden.

Zur Praxis des Titrierens. Die geeignetste Umschlagfarbe und die Grenzen, innerhalb deren die Indikatorkonzentration verändert werden kann, ohne dass die Empfindlichkeit des Umschlags leidet, müssen durch den Versuch ermittelt werden. Ist aber ein bestimmter Farbton als Umschlagfarbe gewählt, so können die Beziehungen zwischen Wasserstoffionenkonzentration, Indikatorkonzentration, Umschlag- und Äquivalenzpunkt rechnerisch behandelt werden, wenn die scheinbare Dissociationskonstante des Indikators bekannt ist und ausserdem ermittelt wird, in welchem Verhältnis der Schichtdicken eine stark saure und eine stark alkalische Indikatorlösung von gleicher Konzentration hintereinander geschaltet werden müssen, um die verlangte Umschlagfarbe zu geben. Letzteres Verhältnis ergibt sich auch durch Messung der Wasserstoffionenkonzentration in einer Lösung, welche die Umschlagfarbe zeigt. Wenn der Indikator bei (wenigstens innerhalb gewisser Grenzen) wechselnder Indikatorkonzentration bei gleicher Wasserstoffionenkonzentration den gleichen Farbton (bei verschiedener Farbstärke) zeigt, so kann auch mit berechneter Indikatorkonzentration auf den Äquivalenzpunkt titriert werden.

2. Typische zweifarbige Indikatorbasen.

Für diese gelten dieselben Gleichungen wie für zweifarbige Indikatorsäuren [(9), (10), (64) bis (79)], jedoch mit folgenden Änderungen. Unter den c sind immer Konzentrationen der Hydroxylionen zu verstehen. β ist der Bruchteil der Schichtlänge, der in Form der stark

alkalischen Lösung vorhanden sein muss, um den gewählten Farbenton des Umschlags zu geben. Die auf die stark saure und die stark alkalische Lösung bezüglichen Indices s und a sind zu vertauschen. In den Gleichungen (64), (65), (66), (68) ist S_u durch $-S_u = B_u$ zu ersetzen. Die Konzentration der freien Säure bei einer bestimmten Wasserstoffionenkonzentration wird durch Gleichung (59) gegeben, die Wasserstoffionenkonzentration beim Äquivalenzpunkt durch (60).

V. Zusammenfassung.

Es wird die Theorie des Farbumschlags der Indikatoren unter der Voraussetzung entwickelt, dass undissociierte Verbindungen und gleich konstituierte Ionen gleich gefärbt sind und der Farbwechsel auf einer Konstitutionsänderung beruht. Insbesondere werden auch Formeln für den Gehalt der Lösung an freier Säure oder freier Base bei bestimmten Wasserstoffionen- und Indikatorkonzentrationen, für den Wasserstoffionengehalt beim Äquivalenzpunkt für starke Säuren und Basen und für die Indikatorkonzentrationen gegeben, die angewendet werden müssen, um genau auf den Äquivalenzpunkt (Punkt, bei dem äquivalente Mengen von Säure und Base in der Flüssigkeit sind) zu titrieren.

Handelt es sich um einfarbige Indikatoren, so verhalten sich ideale Indikatoren (d. h. solche, bei denen die eine Form nur in ionisierter, die andere nur in nichtionisierter Form auftritt) wesentlich anders als nichtideale. Bei idealen Indikatoren wächst die Empfindlichkeit fortwährend mit der Indikatorkonzentration, bei nichtidealen dagegen tritt bei bestimmten Indikatorkonzentrationen ein Maximum der Empfindlichkeit auf. Nichtideale Indikatoren verhalten sich ungünstiger als ideale. Nur bei der Titration auf den Äquivalenzpunkt wird der Vorzug der idealen Indikatoren gering. Für die Berechnung aller Erscheinungen genügt die scheinbare Dissociationskonstante und die Dissociationskonstante der farbigen Form; diese beiden Konstanten können immer ermittelt werden. Für die Titration auf den Äquivalenzpunkt eignen sich in alkalischer Lösung gefärbte Indikatorsäuren oder in saurer Lösung gefärbte Indikatorbasen besser als in saurer Lösung gefärbte Indikatorsäuren oder in alkalischer Lösung gefärbte Indikatorbasen.

Zweifarbige Indikatoren können sich verschieden verhalten. Behandelt werden typische zweifarbige Indikatoren, d. h. solche, bei denen auf einen bestimmten Farbton (unabhängig von der Farbstärke) titriert werden kann. Ihr Verhalten lässt sich völlig durch die scheinbare Dissociationskonstante darstellen. Ideale und nichtideale zweifarbige Indikatoren verhalten sich gleich.

Die sämtlichen Gleichgewichtskonstanten eines nichtidealen Indikators (Dissociationskonstanten der beiden Formen und Umlagerungskonstante) können mittels der üblichen chemischen und optischen Methoden nur bestimmt werden, wenn man Spektralbezirke ausfindig machen kann, in denen nur je eine Form absorbiert. Der Nachweis, dass diese Bedingung erfüllt ist, wird aber bei zweifarbigen Indikatoren schwer zu führen sein. Es ist daher bei nichtidealen einfarbigen Indikatoren neben der scheinbaren Dissociationskonstante nur die Dissociationskonstante der farbigen Form, bei zweifarbigen Indikatoren nur die scheinbare Dissociationskonstante mittels der üblichen Methoden mit Sicherheit bestimmbar.

Wien, I. Chemisches Universitätslaboratorium.

Über den Einfluss von Fremdstoffen auf die Aufnahme des Uran X_1 durch Kohle.

Von

H. Freundlich und H. Kaempfer.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 24. 7. 15.)

Wie Ritzel[1]) zuerst gefunden hat, wird das Uran X_1 von Blutkohle stark aufgenommen. Wir möchten absichtlich für diese Aufnahme den Ausdruck „Adsorption" zunächst vermeiden, denn, wie wir später sehen werden, ist es von Belang, dass sich diese Aufnahme in verschiedenen Hinsichten durchaus von der gewöhnlichen Adsorption unterscheidet. Ritzel[2]) beobachtete ferner die merkwürdige Tatsache, dass diese Aufnahme des UX_1 durch kleine Mengen von Fremdstoffen — es waren die radioaktiven Stoffe *Th* und *Th*-Emanation — völlig hintangehalten wird. Da diese Wirkung zunächst nur für die beiden erwähnten radioaktiven Stoffe erhalten wurde, so vermutete Ritzel, dass man es mit einem besonderen Einfluss der Radioaktivität zu tun hätte.

Später gab Soddy[3]) eine andere Erklärung: *Th* und UX_1 sind ja isotope Elemente, also von einer chemischen Ähnlichkeit, wie wir sie sonst nicht kennen. Soddy meinte deshalb, das *Th* könne das UX_1 sozusagen an der Kohle vertreten; wenn in genügendem Überschuss vorhanden, würden eben wesentlich *Th*-Atome statt der UX_1-Atome von der Kohle aufgenommen, daher rühre also die Verdrängung des UX_1 durch das *Th*. Diese Auffassung hat vielseitig[4]) Anklang gefunden.

Die Aufgabe der nachfolgenden Untersuchung, über die schon auszugsweise berichtet worden ist[5]), bestand darin, die Versuche Ritzels

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **67**, 724 (1909).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **67**, 747—748 (1909).

[3]) Journ. chem. Soc. **99**, 72 (1911); Chemie d. Radioelemente, S. 53 u. 79.

[4]) Z. B. Rutherford, Radioaktive Substanzen, S. 601; Paneth u. v. Hevesy, Wien. Monatshefte **34**, 1038 (1913).

[5]) Freundlich, Neumann und Kaempfer, Physik. Zeitschr. **15**, 537 (1914); Freundlich und Kaempfer, Elster-Geitel-Festschrift, S. 16 (1915).

nachzuprüfen, auszudehnen und dann zuzusehen, ob sie mit der Hypothese Soddys im Einklang stehen.

1. Verdrängung des UX_1 an der Kohle durch verschiedene Fremdstoffe.

Die Anordnung der Verdrängungsversuche entsprach weitgehend der von Ritzel benutzten.

Wir gingen von einer UX_1-haltigen Uranylnitratlösung aus, und zwar verwandten wir zwei Lösungen: Lösung I war einfach eine Lösung von Uranylnitrat (pro analysi von Merck); bei der Lösung II war aus Lösung I das UX_1 — und wohl auch Spuren von anderen Radioelementen — durch Schütteln mit Blutkohle entfernt worden, und man hatte das UX_1 im Laufe von 11 Monaten wieder heranwachsen lassen. Eine Reihe unserer Versuche wurden mit Lösung II wiederholt, weil Ritzel gefunden hatte, dass der zahlenmässige Betrag der Aufnahme des UX_1 verschieden ist, je nachdem es frisch gewachsen war oder aber aus einem älteren Präparat stammte, das dann noch andere Radioelemente der Uranreihe enthält. In der Regel wurden 11 ccm der Uranylnitratlösung, die stets 0·55-molar war, in zylindrischen Gläschen mit eingeschliffenen Stoffen mit 1 ccm der Lösung des Fremdstoffes (bzw. Wasser) versetzt, die Blutkohle — mit Säuren gereinigt, pro analysi von Merck, in allen Messungen stets das gleiche Präparat — zugewogen und dann bei Zimmertemperatur auf einer Schüttelvorrichtung dauernd geschüttelt. Ritzel hatte beobachtet, dass im auffallenden Gegensatz zu der gewöhnlichen Adsorption die Aufnahme des UX_1 beträchtliche Zeit erfordert, etwa 10 Tage, bis ein Endzustand erreicht ist. Der Einfluss der Schütteldauer bei Gegenwart von Fremdstoffen wird später S. 707 u. folg. eingehender erörtert werden; bezüglich der nächstfolgenden Versuche sei nur bemerkt, dass der Endzustand erstrebt und deshalb 230 Stunden lang geschüttelt wurde.

Nach dem Schütteln filtrierten wir die Kohle ab und dampften 10 ccm des Filtrats erst in einer Porzellanschale, dann in einem Al-Blechschälchen zum Trocknen ein. Später wurden, was vorzuziehen ist, die 10 ccm in zwei Anteilen zu 5 ccm gleich in Al-Blechschälchen eingedampft. Zu jedem einzelnen Versuch diente ein frisches Schälchen, das aus einem 25 qcm grossen, quadratischen Stück Al-Blech hergestellt war, mit einem etwa 7 mm hohen Rande, so dass es 5 ccm Flüssigkeit fassen konnte; es wurde darauf geachtet, daß der Boden möglichst eben war, damit der Eindampfrückstand sich recht gleichmässig verteilte. Seine β-Strahlenaktivität wurde dann in bekannter Weise mit dem Elektroskope bestimmt. Wir benutzten im Laufe der Untersuchung zwei Elektroskope: ein in der Hochschule hergestelltes (E_1), mit offenem Ionisationsraum, bei dem die α-Strahlung des Rückstandes dadurch abgeschnitten wurde, dass das Al-Schälchen mit einem Papierblatt bedeckt wurde. Das zweite Elektroskop (E_2) stammte von Griffin and Sons (London) und war von Günther und Tegetmeyer (Braunschweig) etwas umgebaut worden; bei diesem war der Ionisationsraum durch ein Al-Blechfenster gegen die α-Strahlung geschützt. Es wurde meist mit einer Stoppuhr die Zeit bestimmt, in der das Blättchen 20 Teilstriche der Skala durchlief, und dann unter Berücksichtigung des Normalverlustes auf die Zahl der Teilstriche umgerechnet, die in 60 Minuten durchlaufen

worden wären. Diese Zahl findet sich als „Aktivität“ in den nachfolgenden Tabellen aufgeführt. Der Normalverlust war fast durchweg klein und wenig veränderlich.

Die nachfolgenden ersten Versuchsreihen sollen nur zeigen, dass eine Beeinflussung der Aufnahme des UX_1 durch Th, aber auch durch andere Fremdstoffe vorhanden ist, und wie gross sie ist. Sie enthalten deshalb die Konzentration des Fremdstoffes in Millimol i. L., selbstverständlich nach dem Verdünnen durch die Uranylnitratlösung, aber ohne Berücksichtigung der Tatsache, dass dies nicht die wirkliche Konzentration des Fremdstoffes in der Lösung ist, da er selbst doch zum grossen Teil von der Kohle adsorbiert wird. Hierauf soll erst später eingegangen werden. Daneben findet sich in den Tabellen die oben festgelegte „Aktivität“; sie bezieht sich, wie aus der Versuchsanordnung hervorgeht, auf das Filtrat, sie ist demgemäss ein Mass für die in Lösung vorhandene Menge UX_1. Ausserdem findet man die absolute Menge UX_1 in der Lösung und an der Kohle. Zu deren Berechnung wurde die auf 1000 g Uran kommende Menge UX_1 gleich $1{\cdot}3 \,.\, 10^{-5}$ mg angenommen[1]). Als Atomgewicht des UX_1 wurde 230·2 gewählt, da nach Hönigschmid[2]) das Atomgewicht des Urans 238·2 ist. Zunächst wurde die Wirkung des Th eingehender untersucht; und zwar diente zu den Versuchen ein Präparat von $Th(NO_3)_4$ (von Merck)[3]). Tabelle 1 lässt erkennen, wie ausserordentlich stark es das UX_1 verdrängt: eine Konzentration von 0·00039 Millimol $Th(NO_3)_4$ i. L., das

Tabelle 1.

11 ccm Uranylnitratlösung I, 1 ccm Wasser bzw. $Th(NO_3)_4$-Lösung, 20 mg Kohle. Schütteldauer 230 Stunden.

$Th(NO_3)_4$-Konzentration Millimol i. L.	Aktivität (E_1)	UX_1-Gehalt in der Lösung 10^{-12} Mol i. L.	UX_1-Menge an der Kohle 10^{-12} Mol pro g Kohle
$\frac{1}{\infty}$	26·8	1·18	3·36
0·00039	32·0	1·41	3·23
0·0039	88·7	3·91	1·73
0·039	133	5·86	0.56
0·39	145	6·39	0·24
3·9	157	6·92	—

[1]) Rutherford, Radioaktive Substanzen, S. 468.

[2]) Zeitschr. f. Elektrochemie 20, 452 (1914).

[3]) Das Präparat hatte die Zusammensetzung $Th(NO_3)_4 \,.\, 3H_2O$. Es war, wie uns die Firma schrieb, im April 1912 aus brasilianischem Monazitsand gewonnen worden, war also, als die Versuche damit angestellt wurden, etwa zwei Jahre alt.

sind 0·00256 mg in den 12 ccm der zum Versuch verwandten Flüssigkeitsmenge, genügt, um eine Wirkung von fast 20% hervorzubringen. Ein Gehalt von etwa 4 Millimol i. L., das sind 25·6 mg in den 12 ccm, verhindert die Aufnahme des UX_1 völlig; denn es wurde ein Wert von 154 beobachtet, wenn man die Aktivität der Uranylnitratlösung wie sonst, aber ohne Zugabe von Kohle, bestimmte.

Es stellte sich nun bald heraus, dass es für diese Verdrängung nicht auf die Isotopie des *Th* mit dem UX_1 ankam. Eine ganze Reihe anderer Stoffe übten einen ähnlichen Einfluss aus wie das *Th*. Einmal Salze des mit dem *Th* verwandten *Zr*; dann aber auch viele organische Stoffe, die als stark adsorbierbar bekannt sind, wie Benzoesäure, Strychninnitrat, Farbstoffe. Tabelle 2 und 3 enthalten je eine vollständige Versuchsreihe mit $ZrOCl_2$ und Benzoesäure als Fremdstoffen.

Tabelle 2.

11 ccm Uranylnitratlösung I, 1 ccm Wasser bzw. $ZrOCl_2$-Lösung, 20 mg Kohle. Schütteldauer 230 Stunden.

$ZrOCl_2$-Konzentration Millimol i. L.	Aktivität (E_1)	UX_1-Gehalt in der Lösung 10^{-12} Mol i. L.	UX_1-Menge an der Kohle 10^{-12} Mol pro g Kohle
$\frac{1}{\infty}$	26·8	1·18	3·36
0·000343	35·1	1·55	3·14
0·00343	42·8	1·88	2·94
0·0343	58·3	2·57	2·53
0·343	93·4	4·11	1·60
3·43	118	5·19	0·95

Tabelle 3.

11 ccm Uranylnitratlösung I, 1 ccm Wasser bzw. Benzoesäurelösung, 5 mg Kohle. Schütteldauer 230 Stunden.

Benzoesäurekonzentration Millimol i. L.	Aktivität (E_1)	UX_1-Gehalt in der Lösung 10^{-12} Mol i. L.	UX_1-Menge an der Kohle 10^{-12} Mol pro g Kohle
$\frac{1}{\infty}$	73·2	3·22	8·54
0·0006	72·5	3·19	8·61
0·006	80·9	3·56	7·73
0·06	82·0	3·61	7·61
0·6	120	5·28	3·59
6·0	137	6·03	1·80

In Fig. 1 und 2 sind Tabelle 1 und 3 im Bilde wiedergegeben. In diesen sind den Gehalten an Fremdstoff in Millimol i. L. als Ab-

szissen die Aktivitäten als Ordinaten zugeordnet; diese sind ja den UX_1-Gehalten in der Lösung proportional. Man sieht, dass die Abhängigkeit von der Fremdstoffkonzentration durchaus ähnlich ist: die

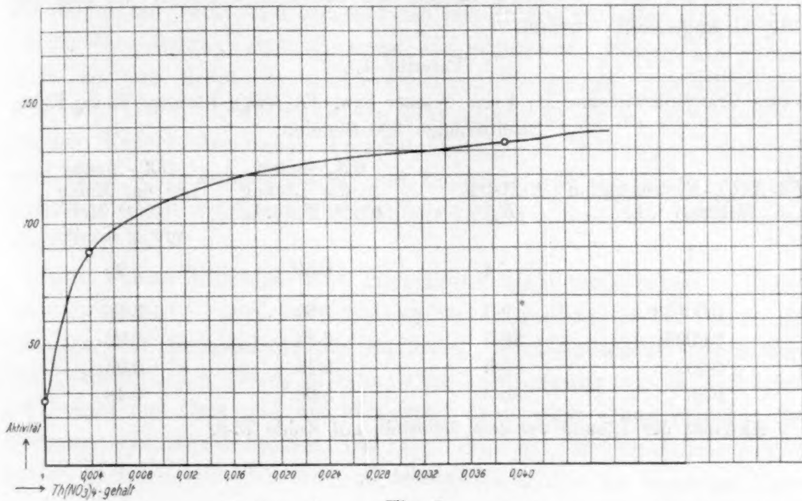


Fig. 1.

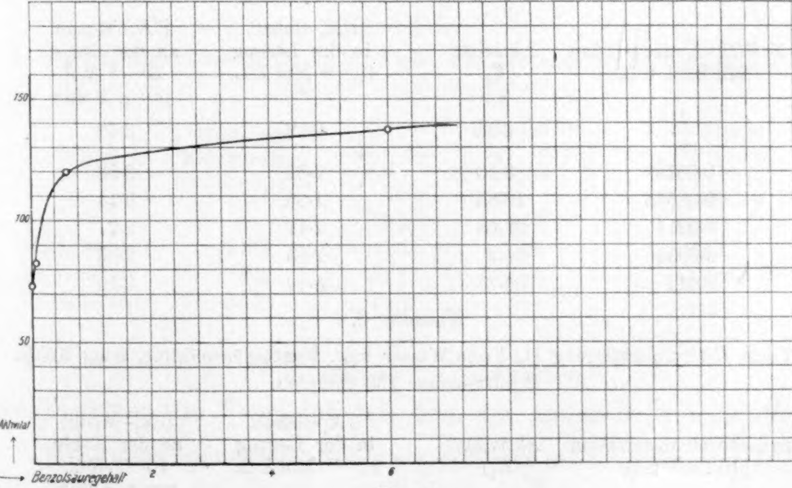


Fig. 2.

stärkste Wirkung in einem Bereich verhältnismässig kleiner Konzentrationen, bei grösseren Konzentrationen wird allmählich der Zustand einer mehr oder minder vollständigen Verdrängung erreicht. Als Unterschied mag hier schon hervorgehoben werden, dass das *Th* anscheinend

schon in merklich kleineren Konzentrationen als die anderen Fremdstoffe stark verdrängt.

Dass dieselben Ergebnisse erzielt werden, wenn man mit frisch gewachsenem UX_1 arbeitet, zeigen die Tabellen 4 bis 6, die mit Lösung II angestellt wurden.

Tabelle 4.

11 ccm Uranylnitratlösung II, 1 ccm Wasser bzw. $Th(NO_3)_4$-Lösung, 20 mg Kohle. Schütteldauer 230 Stunden.

$Th(NO_3)_4$-Konzentration Millimol i. L.	Aktivität (E_2)	UX_1-Gehalt in der Lösung 10^{-12} Mol i. L.	UX_1-Menge an der Kohle 10^{-12} Mol pro g Kohle
$\frac{1}{\infty}$	6·4	0·59	3·72
0·00039	9·3	0·85	3·56
0·0039	36·5	3·35	2·06
0·039	56·5	5·19	0·96
0·39	65·0	5·96	0·49

Aktivität der Lösung vor dem Schütteln mit Kohle 73·9.

Tabelle 5.

11 ccm Uranylnitratlösung II, 1 ccm Wasser bzw. $ZrOCl_2$-Lösung, 20 mg Kohle. Schütteldauer 230 Stunden.

$ZrOCl_2$-Konzentration Millimol i. L.	Aktivität (E_2)	UX_1-Gehalt in der Lösung 10^{-12} Mol i. L.	UX_1-Menge an der Kohle 10^{-12} Mol pro g Kohle
$\frac{1}{\infty}$	6·35	0·58	3·72
0·00134	8·90	0·82	3·58
0·00535	16·85	1·55	3·14
0·0214	23·65	2·17	2·77
0·0855	31·2	2·86	2·35
0·342	34·75	3·19	2·16

Tabelle 6.

11 ccm Uranylnitratlösung II, 1 ccm Wasser bzw. Benzoesäurelösung, 5 mg Kohle. Schütteldauer 230 Stunden.

Benzoesäurekonzentration Millimol i. L.	Aktivität (E_2)	UX_1-Gehalt in der Lösung 10^{-12} Mol i. L.	UX_1-Menge an der Kohle 10^{-12} Mol pro g Kohle
$\frac{1}{\infty}$	27·6	2·53	10·2
0·1703	35·85	3·29	8·38
0·3405	41·0	3·77	7·25
0·6810	45·5	4·18	6·26
1·362	72·95	6·70	0·19

Es wurden noch eine Reihe von Einzelversuchen angestellt, um zu prüfen, welche Stoffe wirksam sind und welche nicht. Derartige Einzelversuche, bei denen die Konzentration der Fremdstofflösung und die Kohlemenge nicht in weiterem Umfang variiert wird, haben aber nur bedingten Wert und geben bloss ein grobes Bild der Verhältnisse. Damit Verdrängung eintritt, muss die adsorbierte Menge des Fremdstoffs an der Kohle in einem richtigen Überschuss gegenüber dem UX_1 sein. Ist z. B. die gewählte Kohlemenge zu gross, so ist die pro Gramm Kohle adsorbierte Fremdstoffmenge zu klein und das UX_1 wird dann doch aufgenommen; bei kleinerer Kohlemenge könnte also trotzdem eine Verdrängung vorhanden sein, die man bei der grösseren übersehen hat.

Mit diesen Bedenken und Einschränkungen seien folgende Ergebnisse mitgeteilt: keine Verdrängung wurde beobachtet bei Salzen der Alkalien, der Erdalkalien, des Radiums, des Aluminiums, des Silbers, des Thalliums, des Bleies u. a. m.; eine Verdrängung wurde beobachtet bei Salzen des Cers und des Wismuts; dann, wie schon erwähnt, bei weiteren organischen Stoffen. Die Ergebnisse mit Strychninnitrat werden später noch eingehender erörtert; einige Messungen an basischen Farbstoffen finden sich in Tabelle 7.

Tabelle 7.

11 ccm Uranylnitratlösung II, 1 ccm Wasser bzw. Farbstofflösung, 5 mg Kohle. Schütteldauer 23 Stunden.

Farbstoff	Farbstoff-konzentration Millimol i. L.	Aktivität (E_2)	UX_1-Gehalt in der Lösung 10^{-12} Mol i. L.	UX_1-Menge an der Kohle 10^{-12} Mol pro g Kohle
—	—	20·5	1·88	11·8
Methylenblau	0·333	44·1	4·05	6·57
Chrysoidin	0·469	52·8	4·85	4·65
Kristallviolett	0·358	67·3	6·18	1·45

2. Unterschiede im Verhalten des Thoriums im Vergleich mit dem der anderen Fremdstoffe.

Wie gesagt, widerlegen schon diese Versuche die Erklärung Soddys. Von der Isotopie des *Th* mit dem UX_1 ist die Verdrängung nicht verursacht. Ja, die Übereinstimmung im Verhalten des *Th* mit dem der anderen Fremdstoffe schien so vollständig zu sein, dass dies von uns zunächst als ein Widerspruch zu der Auffassung angesehen wurde, isotope Elemente wären chemisch durchaus gleichartig.

Hier gilt es zunächst den Begriff der Isotopie kurz zu erörtern. Aus einem Meinungsaustausch über diesen Begriff zwischen Fajans[1]) einerseits, v. Hevesy und Paneth[2]) andererseits lässt sich folgendes schliessen: man kann isotope Elemente für derart gleichartig halten, dass sie sich schlechtweg vertreten können; es hätte z. B. ein Metall auch gegenüber den Ionen seines Isotopen eine bestimmte Lösungstension. Oder aber, man lässt die Gleichartigkeit nicht so weit gehen, sondern würde nur annehmen, dass die Lösungstensionen isotoper Metalle einander gleich sind, dass sie sich in jedem Verhältnis mischen u. a. m. Es ergibt sich nun, dass man durch Versuche über die Diffusion und Verteilung von Isotopen zwischen zwei Phasen nicht darüber entscheiden kann, welche Auffassung vorzuziehen ist. In beiden Fällen kommt man dahin, dass, wenn man sich auf den molekularkinetischen Standpunkt stellt, ein isotopes Element in die Lösung seines Isotopen hineindiffundieren muss, bis die Verteilung gleichförmig ist, und dass bei der Verteilung zwischen zwei Phasen das Verhältnis der Isotopen in beiden das gleiche sein muss. Unsere Versuche lassen also keine Entscheidung zwischen den beiden Auffassungen zu. Man müsste nur verlangen, dass, wie auch sonst, keine Trennung der Isotopen durch die Verdrängung an der Kohle vor sich gehen kann; es müsste also das Verhältnis von UX_1 zu Th an der Kohle das gleiche sein wie in der Lösung, während bei den anderen Fremdstoffen das Verhältnis beliebig verschieden sein kann.

Es galt nun, diese Forderung der Isotopie zu prüfen, und zuzusehen, ob wirklich sich das Th in dieser quantitativen Hinsicht von den anderen Fremdstoffen unterschied. Hierzu war nötig, dass man wenigstens angenähert die Menge Fremdstoff an der Kohle neben der dort vorhandenen Menge UX_1 bestimmte; man musste die Adsorption der Fremdstoffe durch die Kohle messen.

a) Messung der Adsorption mit Hilfe der Verdrängung des Uran X_1.

Für einige der in Frage kommenden Fremdstoffe, der Benzoesäure z. B., ist es nicht schwer, die Adsorption unmittelbar mit den gewöhnlichen analytischen Methoden zu messen. Aber bei einigen der anderen, z. B. dem $ZrOCl_2$ oder dem Strychninnitrat, hat man, zumal für das betreffende Konzentrationsgebiet, keine bequemen Methoden zur Verfügung. Da bietet sich aber als Ausweg die Möglichkeit, die ver-

[1]) Physik. Zeitschr. **15**, 935 (1914).

[2]) Physik. Zeitschr. **15**, 797 (1914); Ber. d. d. chem. Ges. **47**, 2784 (1914); Physik. Zeitschr. **16**, 45 (1915).

drängende Wirkung der Stoffe auf das UX_1 selbst zur Analyse zu benutzen. Man nimmt also zunächst eine Eichungskurve auf, d. h. bestimmt die verdrängende Wirkung eines wirksamen Stoffes, etwa der Benzoesäure, auf das UX_1 in ihrer Abhängigkeit von der Benzoesäurekonzentration, in ähnlicher Weise, wie es in den bisherigen Versuchen schon geschah. Will man dann die Adsorption der Benzoesäure messen, so schüttelt man eine Lösung derselben mit der Kohle bis zum Gleichgewicht und verwendet nun eine Probe der Lösung, um UX_1 bei seiner Aufnahme durch die Kohle zu verdrängen; aus dem Betrag der verdrängenden Wirkung kann man auf Grund der Eichungskurve die unbekannte Gleichgewichtskonzentration der Benzoesäure nach der Adsorption ableiten. Derartige Bestimmungen der Konzentration von nichtradioaktiven Stoffen auf radioaktivem Wege erwiesen sich in der Tat als ausführbar. Genügend genau sind sie aber nur, wie Fig. 1 und 2 zeigen, in einem ziemlich engen Bereich kleiner Konzentrationen, in dem der Anstieg der verdrängenden Wirkung mit der Konzentration stark ist. Bei grösseren Konzentrationen tritt eine kaum merkbare Änderung in der verdrängenden Wirkung auf; will man sie in dieser Weise bestimmen, so muss man geeignet verdünnen.

Es wurden zunächst Versuche mit Benzoesäure angestellt, da man bei dieser die Adsorption auch mit Hilfe der Titration verfolgen konnte. Die Eichungskurve wurde im wesentlichen, was Art und Menge der Lösungen und Bestimmung der Aktivität betrifft, ebenso ausgeführt, wie die auf S. 682 beschriebenen Messungen. Nur die Schütteldauer wurde beträchtlich kürzer genommen, um nicht allzu viel Zeit aufwenden zu müssen; es macht dies aber, wie man später S. 707 sehen wird, nur wenig aus. Tabelle 8 enthält die Ergebnisse dieser Eichung, und zwar ist unter Benzoesäurekonzentration die in dem einen Kubikzentimeter enthaltene Menge Benzoesäure in Milligramm angegeben, weil das für die spätere Berechnung am bequemsten ist. Daneben steht

Tabelle 8.

11 ccm Uranylnitratlösung I, 1 ccm Wasser bzw. Benzoesäurelösung, 5 mg Kohle. Schütteldauer 43 Stunden.

Benzoesäuregehalt mg im ccm	Benzoesäuregehalt Millimol i. L.	Aktivität (E_4)	UX_1-Gehalt in der Lösung 10^{-12} Mol i. L.	UX_1-Menge an der Kohle 10^{-12} Mol pro g Kohle
—	—	27·8	2·55	10·2
0·5	4·096	39·4	3·62	7·60
1·0	8·192	48·3	4·44	5·64
2·0	16·384	63·7	5·85	2·25

der Wert in Millimol i. L. umgerechnet, gleichfalls im Gegensatz zu früher vor der Verdünnung durch die Uranylnitratlösung.

Bei den Adsorptionsmessungen selbst wurden drei Versuche angesetzt von verschiedener Konzentration (c_0 in Tabelle 9), aber gleich an Volumen (75 ccm), die mit der gleichen Menge (0·1 g) der stets benutzten Blutkohle 23 Stunden lang geschüttelt wurden. Dann entnahm man Proben, und zwar einmal je 1 ccm, der, mit 11 ccm der Uranylnitratlösung und 5 mg Kohle gemischt und 43 Stunden lang geschüttelt, ganz wie bei der Aufnahme der Eichungskurve in Tabelle 8 auf seine Beeinflussung der Aktivität untersucht wurde. Ferner wurden weitere Proben (5 oder 10 ccm) mit Barytwasser und Phenolphtalein titriert. In Tabelle 9 beziehen sich die Werte c (Titration) auf diese Messungen, während c (Aktivität) die Konzentrationen sind, die auf Grund der gefundenen Aktivität auf der Eichungskurve aufgesucht wurden. Aus dem Unterschied zwischen den Konzentrationen c_0 und c — auf das Volumen von 75 ccm bezogen — ergeben sich die adsorbierten Mengen a (beob.), die in Millimolen und auf 1 g Kohle umgerechnet sind. Unter a (ber.) stehen die auf Grund der bekannten Adsorptionsisotherme $a = \alpha . c^{\frac{1}{n}}$ berechneten Werte; α und $\frac{1}{n}$ sind Konstanten, die wie üblich bestimmt wurden.

Tabelle 9.

Adsorption von Benzoesäure.

75 ccm Lösung von der Konzentration c_0, 100 mg Kohle, Schütteldauer 23 Stunden.

$$\alpha = 2{\cdot}532; \quad \frac{1}{n} = 0{\cdot}2552.$$

c_0 (Millimol i. L.)	c[1] (Aktivität) Millimol i. L.	c (Titration) Millimol i. L.	a (beob.) Millimol pro g Kohle	a (ber.)
6·552	2·46 (35·1 = 0·30 mg)	2·256	3·1	3·2
13·10	7·04 (45·9 = 0·86 „)	7·017	4·5	4·2
19·65	13·0 (58·1 = 1·59 „)	13·20	5·0	4·9

Bei der Berechnung wurden bloss die Werte c (Aktivität) benutzt. Die Übereinstimmung zwischen c (Aktivität) und c (Titration) wie zwischen a (beob.) und a (ber.) ist so gut, wie man erwarten durfte. Auch die absoluten Werte stehen mit früheren Ergebnissen im Einklang: Freundlich[2]) fand bei der Adsorption von Benzoesäure durch Merck-

[1]) Der Ausdruck in den Klammern gibt die gemessene Aktivität an und die dann aus der Eichungskurve abgelesene Konzentration in mg im ccm.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **57**, 404 (1907).

sche Blutkohle $\alpha = 19{\cdot}23$[1]) und $\frac{1}{n} = 0{\cdot}333$. Berechnet man aus diesen Werten z. B. die adsorbierte Menge a für ein $c = 2{\cdot}46$, so ergibt sich 2·5 — statt 3·1 in Tabelle 9 —, für ein $c = 13{\cdot}0$ erhält man 4·4 statt 5·0. Eine recht befriedigende Übereinstimmung, wenn man bedenkt, dass es sich um verschiedene Kohlepräparate handelte; zwischen diesen sind doch Unterschiede von mehreren Prozenten vorhanden. Die Konzentration der Lösung eines wirksamen Stoffs, und damit seine Adsorption, lassen sich also zweifellos befriedigend mit Hilfe der Aktivitätsbestimmung messen.

Aus Gründen, die später zu erörtern sind, war es wichtig festzustellen, ob die Gleichgewichtskonzentration der Benzoesäure sich irgendwie beim weiteren Schütteln noch änderte. Es wurde deshalb bei einem Vorversuche eine Lösung (75 ccm und $c_0 = 16{\cdot}384$ Millimol i. L.) mit 100 mg Kohle geschüttelt und nach 23·71 und 119 Stunden Proben entnommen, die sowohl titriert wie auf Beeinflussung der Aktivität untersucht wurden. Tabelle 10 zeigt, dass das Gleichgewicht nach 23 Stunden sicher erreicht ist und weitere zeitliche Änderungen nicht zu bemerken sind.

Tabelle 10.

Benzoesäure (75 ccm Lösung $c_0 = 16{\cdot}384$, 100 mg Kohle).

Schütteldauer in Stunden	Aktivität (E_2)	c (Aktivität) Millimol i. L.	c (Titration) Millimol i. L.
23	50·4	9·01	9·757
71	50·5	9·09	9·718
119	50·3	9·96	9·718

Es folgen Versuche mit Strychninnitrat. Dieser Stoff wurde gewählt, um als Gegenbeispiel zur Benzoesäure einen Stoff zu haben, bei dem der basische Anteil die starke Adsorption bedingt. Der Nachteil, dass seine Adsorptionsisotherme nach den bisherigen Messungen nicht ganz einfach ist, wurde mit in Kauf genommen. Bezüglich der Eichungskurve und den Adsorptionsversuchen in Tabelle 11 und 12 ist nichts Wesentliches hinzuzufügen.

Die Abweichungen von der gewöhnlichen Adsorptionsisotherme sind hier so merklich, dass die berechneten Werte gar nicht aufgeführt sind, und zwar ist die Zunahme der adsorbierten Menge a mit der Konzentration c nicht so gross, wie man danach erwarten sollte; die

[1]) Der Unterschied des Wertes α gegenüber dem in Tabelle 9 beruht darauf, dass hier das c in Mol i. L. gerechnet wurde, in Tabelle 9 dagegen in Millimol i. L.

Tabelle 11.

11 ccm Uranylnitratlösung I, 1 ccm Wasser, bzw. Strychninnitratlösung, 10 mg Kohle. Schütteldauer 24 Stunden.

Strychninnitratgehalt mg im ccm	Strychninnitratgehalt Millimol i. L.	Aktivität (E_2)	UX_1-Gehalt in der Lösung 10^{-12} Mol i. L.	UX_1-Menge an der Kohle 10^{-12} Mol pro g Kohle
—	—	25·0	2·30	5·39
0·5	1·259	27·8	2·55	5·08
1·0	2·518	34·6	3·18	4·33
2·0	5·036	48·6	4·46	2·79
4·0	10·072	65·25	5·99	0·95

Tabelle 12.

Adsorption von Strychninnitrat.

75 ccm Lösung in der Konzentration c_0, 100 mg Kohle, Schütteldauer 24 Stunden.

c_0 (Millimol i. L.)	c (Aktivität) Millimol i. L.	a Millimol pro g Kohle
2·518	1·66 (30·3 = 0·66 mg)	0·64
5·036	3·15 (38·6 = 1·25 „)	1·4
10·072	7·70 (59·0 = 3·06 „)	1·8

Werte scheinen sich einer Sättigung[1]) zu nähern. Es erinnert dies an frühere Messungen[2]), bei denen die Gleichgewichtskonzentration mit Hilfe eines Interferometers gemessen wurde. Der absolute Wert der adsorbierten Menge stimmt der Grössenordnung nach mit diesen Ergebnissen überein.

Auch hier keine nachträgliche Änderung mit der Zeit.

Tabelle 13.

Strychninnitrat (75 ccm Lösung c_0 = 10·072 g, 100 mg Kohle).

Schütteldauer in Stunden	Aktivität (E_2)	c (Aktivität) Millimol i. L.
23	59·0	7·70
69	59·5	7·95
92	59·8	8·05

[1]) Siehe G. C. Schmidt, Zeitschr. f. physik. Chemie **74**, 689 (1910); **77**, 641 (1911); **78**, 667 (1912); Marc, Zeitschr. f. physik. Chemie **75**, 710 (1911); **76**, 65 (1911); **81**, 641 (1913).

[2]) Siehe Freundlich u. Poser, Kolloidchem. Beihefte **6**, 309 (1914). Allerdings könnte man aus ihren Versuchen schliessen, dass die Sättigung bei ihnen schon bei kleineren Konzentrationen erreicht wird.

Die Messungen an Zirkonoxychlorid [$ZrOCl_2 + 9{\cdot}7\,H_2O$[1]] entsprechen nun gleichfalls völlig den vorangehenden.

Tabelle 14.

11 ccm Uranylnitratlösung I, 1 ccm Wasser bzw. $ZrOCl_2$-Lösung, 10 mg Kohle. Schütteldauer 24 Stunden.

$ZrOCl_2$-Gehalt mg im ccm	$ZrOCl_2$-Gehalt Millimol i. L.	Aktivität (E_2)	UX_1-Gehalt in der Lösung 10^{-12} Mol i. L.	UX_1-Menge an der Kohle 10^{-12} Mol pro g Kohle
—	—	25·1	2·31	5·38
0·0313	0·0887	42·5	3·90	3·46
0·0625	0·1774	49·1	4·51	2·73
0·125	0·3548	55·6	5·11	2·02
0·250	0·7095	60·7	5·58	1·45
0·500	1·4190	66·5	6·11	0·82

Tabelle 15.

Adsorption von $ZrOCl_2$.

75 ccm Lösung von der Konzentration c_0, 100 mg Kohle, Schütteldauer 23 Stunden.

$$\alpha = 0{\cdot}5149; \quad \frac{1}{n} = 0{\cdot}4759.$$

c_0 (Millimol i. L.)	c (Aktivität) (Millimol i. L.)	a (beob.) Millimol pro g Kohle	a (ber.)
0·1774	0·0383 (36·9 = 0·0135 mg)	0·10	0·11
0·3548	0·0965 (43·5 = 0·034 „)	0·19	0·17
0·7096	0·341 (55·0 = 0·12 „)	0·28	0·31
	1·66	0·76	

Wie man sieht, stimmen die nach der gewöhnlichen Adsorptionsisotherme berechneten Werte befriedigend mit den beobachteten überein.

Das Gleichgewicht stellte sich hier gleichfalls rasch und unabhängig von weiterem Schütteln eindeutig ein.

Tabelle 16.

$ZrOCl_2$ (75 ccm Lösung c_0 = 0·3548, 100 mg Kohle).

Schütteldauer in Stunden	Aktivität	c (Aktivität) Millimol i. L.
23	43·5	0·0965
76	44·0	0·104
95	43·7	0·0994

Vergleicht man die adsorbierten Mengen für $ZrOCl_2$ mit denen für Benzoesäure und Strychninnitrat, so ergibt sich, dass die Adsorption

[1]) Gehalt nach Analyse; vielleicht ursprünglich 10 Mol H_2O. Die Angaben in mg beziehen sich auf die unmittelbar gewogenen Mengen.

merklich geringer ist als die der Benzoesäure — α (Benzoesäure) $= 2{\cdot}526$, $\alpha (ZrOCl_2) = 0{\cdot}5095$ — aber ungefähr ebenso gross wie die des Strychninnitrats. Um letzteres zu zeigen, findet sich in Tabelle 15 der Wert von α für ein $c = 1{\cdot}66$ berechnet, einer Konzentration, für die beim Strychninnitrat das α unmittelbar gemessen wurde (vgl. Tabelle 12); es ist $\alpha (ZrOCl_2) = 0{\cdot}76$, α (Strychninnitrat) $= 0{\cdot}64$.

Für ein Schwermetallsalz ist das eine merkwürdig starke Adsorption. Bei den Versuchen von Morawitz[1]), der vor allem die Adsorption von Schwermetallsalzen durch Blutkohle untersucht hat, wurde nur das $HgCl_2$ etwa ebenso stark adsorbiert; $\alpha (HgCl_2) = 11{\cdot}8$, $\alpha (ZrOCl_2) = 13{\cdot}8$. Für $AgNO_3$ betrug das α nach Morawitz nur 1·08.

Zu ganz anderen Ergebnissen gelangte man bei der Untersuchung der Thornitrats. Dies äusserte sich zunächst nicht bei den Eichungsmessungen. Denn, wie schon oben betont, ist die Abhängigkeit der verdrängenden Wirkung von der Konzentration beim Th nicht anders als bei den anderen Fremdstoffen. Es ist deshalb zu der nachfolgenden Eichungskurve nichts Neues zu bemerken.

Tabelle 17.

11 ccm Uranylnitratlösung I, 1 ccm Wasser bzw. $Th(NO_3)_4$-Lösung, 20 mg Kohle. Schütteldauer 43 Stunden.

$Th(NO_3)_4$-Gehalt mg im ccm	$Th(NO_3)_4$-Gehalt Millimol i. L.	Aktivität (E_2)	UX_1-Gehalt in der Lösung 10^{-12} Mol i. L.	UX_1-Menge an der Kohle 10^{-12} Mol pro g Kohle
—	—	12·3	1·13	3·39
0·00250	0·00468	32·4	2·98	2·29
0·00625	0·01170	38·1	3·50	1·97
0·0125	0·02339	44·7	4·11	1·61
0·0250	0·04677	54·1	4·97	1·09
0·250	0·4677	64·9	5·96	0·50
2·50	4·677	77·0	—	—

Das andersartige Verhalten trat aber zutage, als die Adsorptionsversuche mit $Th(NO_3)_4$ angestellt wurden, und zwar zunächst die Messungen, welche die Abhängigkeit der Gleichgewichtskonzentration von der Schütteldauer prüfen sollten. In Tabelle 18 ist ein Doppelversuch (a und b) dieser Art mitgeteilt.

Im Gegensatz zu den Versuchen mit den anderen Stoffen (vgl. Tabelle 10, 13 und 16) tritt also hier im Laufe der Zeit eine sehr starke Abnahme der Aktivität ein. Eine Erörterung dieser Erscheinung

[1]) Kolloidchem. Beihefte **1**, 301 (1910).

Tabelle 18.

$Th(NO_3)_4$ (75 ccm Lösung c_0 = 0·04677, 100 mg Kohle).

Bezeichnung des Versuchs	Schütteldauer in Stunden	Aktivität (E_2)	c (Aktivität) Millimol i. L.	c (Nephelometer) Millimol i. L.
a	23	46·6	0·0140	0·0160
b	23	47·6	0·0149	0·0167
a	90	37·4	0·0052	0·0154
b	90	38·1	0·0060	0·0157
a	142	22·7	0·0007	0·0160
b	142	23·1	0·0008	0·0157

ergibt, dass in der Tat das *Th* sich von den anderen Fremdstoffen so verschieden verhält, dass eine gesonderte Betrachtung am Platze ist.

b) Uran X_1 und Thorium an der Kohle.

Man könnte zunächst annehmen, dass die Eichungskurve für das $Th(NO_3)_4$ gültig bleibt, dass man demgemäss aus der Abnahme der Aktivität auf eine Abnahme des *Th*-Gehaltes schliessen darf. Das würde also heissen: beim Schütteln einer $Th(NO_3)_4$-Lösung mit Kohle stellt sich nicht nach wenigen Stunden ein Gleichgewicht ein, sondern das *Th* verschwindet infolge irgendeines langsam verlaufenden Vorgangs mehr und mehr, schliesslich so gut wie vollständig aus der Lösung. Die Konzentrationen *c* (Aktivität) in Tabelle 18 würden die auf Grund der Eichungskurve gefundenen *Th*-Konzentrationen darstellen.

Die hier gemachte Annahme ist nun sicher falsch. Um sie zu prüfen, hiess es den durch die Aktivität bestimmten *Th*-Gehalt der Lösung nach der Adsorption auf anderem Wege bestätigen. Bequeme analytische Methoden zur Bestimmung des *Th* in so kleinen Konzentrationen sind nicht ausgearbeitet. Eindampfen der Lösung und Wägen des Rückstandes bzw. irgendeine andere gewichtsanalytische Methode schien nicht empfehlenswert zu sein und hätte die Anwendung ganz anderer Mengen erfordert. Es stellte sich schliesslich heraus, dass man in dieser Verdünnung den *Th*-Gehalt sehr wohl mit Hilfe des Nephelometers bestimmen kann. $Th^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$-Ion gibt ja mit Oxalation einen sehr schwer löslichen Niederschlag, der in diesen kleinen Konzentrationen genügend gleichmässig und schwebefähig ist, um eine nephelometrische Messung zu gestatten[1]). Von den Proben der Tabelle 18 wurden je

[1]) Es ist hier ein Bedenken zu erwägen. Bei der Adsorption eines Elektrolyten tritt unter Umständen eine verdrängende Adsorption ein, d. h. es wird z. B. das Kation des Elektrolyten aufgenommen, dafür tritt ein Kation aus der Kohle in die Lösung. Dies ist zum Teil Calciumion [vgl. Freundlich u. Neumann, Zeitschr.

16 ccm mit 4 ccm einer gesättigten Ammonoxalatlösung gemischt und in das eine Gefäss des Nephelometers gefüllt. Ins Vergleichsgefäss kamen 16 ccm einer 0·2339-millimolaren $Th(NO_3)_4$-Lösung und gleichfalls 4 ccm Ammonoxalatlösung. Schon äusserlich war zu erkennen, dass der Trübungsgrad all der zu verschiedenen Zeiten entnommenen Proben gleich stark war, und die zahlenmässige Messung bestätigte dies innerhalb der Versuchsfehler, wie die Werte c (Nephelometer) in Tabelle 18 zeigen.

Die auf Grund der Aktivität berechnete Konzentration stimmt also mit der nephelometrisch gemessenen nicht überein; die starke Abnahme der Th-Konzentration, die der Aktivitätsabnahme entsprechen würde, ist nicht vorhanden. Die einfachste Annahme[1]), die man machen kann, um dies zu erklären, ist wohl die: es ist in der ursprünglichen $Th(NO_3)_4$-Lösung ein Stoff (oder vielleicht mehrere Stoffe) vorhanden, der, wenn auch möglicherweise nur in sehr kleiner Menge anwesend, das UX_1 ausserordentlich stark von der Kohle verdrängt. Schüttelt man die $Th(NO_3)_4$-Lösung mit der Kohle, so wird dieser unbekannte Stoff herausadsorbiert, und die dann verbleibende Th-Lösung verdrängt das UX_1 sehr viel schwächer, die Aktivität der Lösung ist demgemäss viel geringer, als sie nach der ursprünglichen Eichungskurve bei diesem Th-Gehalt sein sollte. Ist dies richtig, so sollte man erwarten, dass, wenn man eine $Th(NO_3)_4$-Lösung mit Kohle schüttelt und dann die abfiltrierte Lösung benutzt, um eine Eichungskurve aufzunehmen, diese nicht mit der ursprünglichen (Tabelle 17) übereinstimmt, sondern sehr viel niedriger verläuft, d. h. bei demselben Th-Gehalt ist die verdrängte Menge UX_1 sehr viel kleiner.

Dies traf tatsächlich zu. Es wurden 75 ccm einer 0·07485-millimolaren $Th(NO_3)_4$-Lösung mit 0·2 g Blutkohle 138·5 Stunden lang ge-

f. physik. Chemie 67, 541 (1909)]. Allerdings war es in so kleinen Mengen vorhanden, dass es erst nach starkem Eindampfen der von der Kohle abfiltrierten Lösung eine Trübung mit Oxalat gab. Wir überzeugten uns, dass, wenn man die Kohle Strychninnitrat adsorbieren lässt und dann das Filtrat auf $Ca^{\cdot\cdot}$-Ion prüft, mit Ammonoxalat nur eine ganz geringe Trübung auftritt. Sie kann also die nephelometrische Bestimmung des $Th^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$-Ions nur um wenige Prozente fälschen.

[1]) Man könnte noch an die an sich schon ziemlich unwahrscheinliche Annahme denken, dass etwa eine Änderung der $H^{\cdot}$-Ionenkonzentration diese Wirkung bedingt, und dass eine solche auf Grund eines Ionenaustausches, wie er unter Anmerkung 1, S. 695 erörtert wurde, statthat. Aber diese ist, wenn vorhanden, sehr klein, wie die oben S. 695 erwähnte Abhandlung von Freundlich u. Neumann zeigt, und sie würde daher völlig verschwinden neben der verhältnismässig beträchtlichen $H^{\cdot}$-Ionkonzentration, die in den Uranylnitratlösungen infolge der Hydrolyse dieses Stoffes vorhanden ist.

schüttelt. Der Gehalt der abfiltrierten Lösung war leider so gering, dass er bloss nephelometrisch bestimmt werden konnte; er ergab sich zu 0·026 Millimol i. L. Mit dieser Lösung wurde, genau wie oben S. 694 beschrieben, die Eichungskurve aufgenommen; es wurden also 11 ccm der Uranylnitratlösung I, 1 ccm dieser vorbehandelten $Th(NO_3)_4$-Lösung und 20 mg Kohle 43 Stunden lang geschüttelt. Die Ergebnisse finden sich in Tabelle 19.

Tabelle 19.

11 ccm Uranylnitratlösung I, 1 ccm Wasser bzw. $Th(NO_3)_4$-Lösung (vorbehandelt), 20 mg Kohle. Schütteldauer 43 Stunden.

$Th(NO_3)_4$-Gehalt mg im ccm	$Th(NO_3)_4$-Gehalt Millimol i. L.	Aktivität (E_2)	UX_1-Gehalt in der Lösung 10^{-12} Mol i. L.	UX_1-Menge an der Kohle 10^{-12} Mol pro g Kohle
0·0017	0·0033	14·4	1·32	3·28
0·0035	0·0065	15·7	1·44	3·21
0·0070	0·0130	17·2	1·58	3·12
0·0140	0·0260	17·6	1·62	3·10

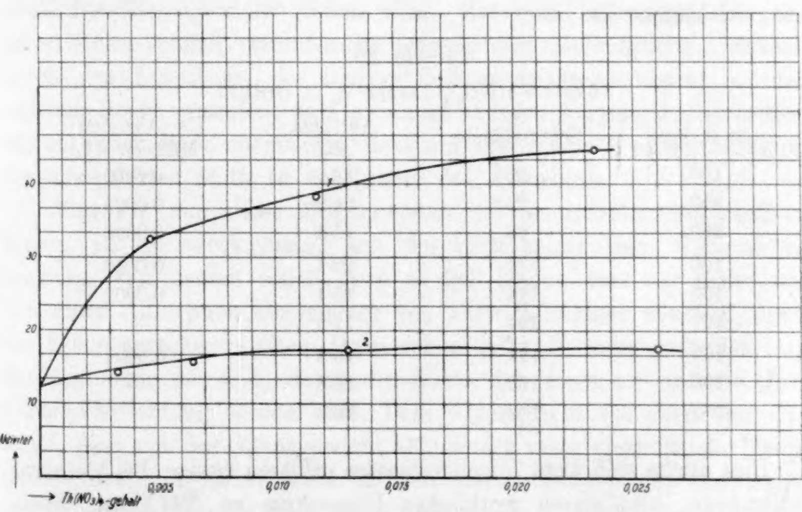


Fig. 3.

Fig. 3 gibt in Kurve 1 die ursprüngliche Eichungskurve, in Kurve 2 die der durch Schütteln mit Kohle vorbehandelten Lösung, die, wie erwartet wurde, sehr viel niedriger verläuft. Übrigens ist Kurve 2 nicht so aufzufassen, als ob nicht auch später ein Anstieg der verdrängenden Wirkung und schliesslich vollständige Verdrängung einträte; der Anstieg wird eben erst bei höheren Konzentrationen beginnen, etwa bei

0·1 Millimol i. L., wie beim $ZrOCl_2$. Leider konnte dieser Nachweis aus äusseren Gründen nicht ausdrücklich geführt werden.

Für die Entfernung des vermuteten Stoffs aus dem $Th(NO_3)_4$ ist es wichtig, dass das Verhältnis von Kohle zu $Th(NO_3)_4$ so gewählt wird, dass die Kohle beträchtlich im Überschuss ist; dies ist hier der Fall — 3 mg $Th(NO_3)_4$ in den 75 ccm der Lösung und 0·2 g Kohle. Als in einem anderen Versuch bei 1000 mg $Th(NO_3)_4$ in 100 ccm einer Lösung bloss 2 g Kohle verwendet wurden — das Verhältnis für die Kohle also 33mal ungünstiger —, unterschied sich die mit der abfiltrierten Lösung aufgenommene Eichungskurve nicht merklich von der ursprünglichen (Tabelle 17). Sehr einleuchtend wird der Einfluss des Verhältnisses von Kohle zu $Th(NO_3)_4$ aus Tabelle 20; hier finden sich Adsorptionsversuche mit wachsender Kohlemenge m und verschiedener Schütteldauer bei gleichem Volumen (75 ccm) und gleichem Gehalt (0·04677 Millimol $Th(NO_3)_4$ i. L.). Man sieht, wie bei grösseren Kohlemengen die durch die verdrängende Wirkung der abfiltrierten Lösung auf das UX_1 hervorgerufene Aktivität schon bei kürzerer Schütteldauer sehr viel kleiner ist.

Tabelle 20.

75 ccm $Th(NO_3)_4$-Lösung $c_0 = 0·04677$.

m in mg	Schütteldauer	Aktivität (E_3)	c[1] (Aktivität) Millimol i. L.
100	23	46·7	0·0260
150	23	24·2	0·0020
200	23	15·5	0·0002
100	144	22·1	0·0010
150	144	16·4	0·0002
200	144	12·9	—
100	192	15·3	0·0002
150	192	13·4	—
200	192	12·5	—

Dies dürfte sich wohl folgendermassen erklären lassen: bei kleinerer Kohlemenge, also einem merklichen Überschuss an $Th(NO_3)_4$, überwiegt dieses so sehr, dass wesentlich nur Th von der Kohle aufgenommen wird, und es demgemäss den unbekannten wirksamen Stoff von der Kohle fernhält. Bei grösseren Kohlemengen und kleinen $Th(NO_3)_4$-Mengen dagegen wird neben dem Th auch der unbekannte wirksame Stoff aufgenommen; mit anderen Worten, es ist dieselbe verdrängende Wirkung, wie sie das Th auch auf das UX_1 ausübt. Übri-

[1] Scheinbarer Gehalt auf Grund der Eichungskurve Tabelle 17.

gens haben wir es hier mit denselben Verhältnissen zu tun, wie sie oben S. 687 erörtert wurden; dort durfte man die Kohlemenge nicht zu gross nehmen, weil sonst die verdrängende Wirkung der Farbstoffe auf das UX_1 nicht zur Beobachtung kam.

Die bisherigen Versuche stehen also wohl im Einklang mit der Annahme, dass ein unbekannter Stoff im $Th(NO_3)_4$, der das UX_1 stark von der Kohle verdrängt, die Ursache dafür ist, dass die Gehaltsbestimmung der Th-Lösung mit Hilfe der Aktivität mit der nephelometrischen nicht übereinstimmt.

Aber ein weiterer Umstand bedarf noch der Aufklärung. Wie aus den Tabellen 18 und 20 und der ganzen Besprechung hervorgeht, tritt die Veränderung der Th-Lösung beim Schütteln mit Kohle nicht rasch, sondern verhältnismässig langsam ein. Dies widerspricht eigentlich der Auffassung, dass der vermutete unbekannte Stoff das UX_1 durch Adsorption an der Kohle verdrängt. Man gelangt immer mehr zur Einsicht, und sie ist aufs beste begründet[1]), dass eine wahre Adsorption, eine Oberflächenverdichtung, sich notwendig mit seltenen Ausnahmen rasch ins Gleichgewicht stellen wird. Hat man bei einer Adsorption neben einem schnell verlaufenden Vorgang eine nachträgliche Aufnahme durch das Adsorbens, die längere Zeit in Anspruch nimmt, so darf man mit Recht vermuten, dass sie einem anderen Vorgang zuzuschreiben ist, entweder einer chemischen Reaktion oder einem Hineindiffundieren des adsorbierten Stoffs in das Innere des Adsorbens.

Ehe wir nun diese Möglichkeiten für den unbekannten Stoff erörtern, ist es zweckmässig, erst die Verhältnisse beim UX_1 zu betrachten. Wir hatten schon oben S. 681 betont, dass wir lieber statt von einer Adsorption allgemeiner von einer Aufnahme des UX_1 durch die Kohle sprechen wollten. Denn schon Ritzel[2]) hatte gefunden, dass die Aufnahme des UX_1 durch die Kohle sich nicht als einfache Oberflächenverdichtung deuten lässt. Dem widerspricht vor allem der Umstand, dass sich das Gleichgewicht keineswegs rasch einstellt; die Hauptmenge des UX_1 wird wohl in den ersten Stunden der Einwirkung aufgenommen, aber es folgt eine langdauernde nachträgliche Aufnahme, die erst nach etwa 240 Stunden einigermassen ihr Ende erreicht. Es ist hier besonders unzweckmässig, den nachträglichen Vorgang mit zur Adsorption zu rechnen, weil man bei den winzigen Stoffmengen, um die es sich handelt, erst recht erwarten möchte, dass eine Oberflächen-

---

[1]) Siehe u. a. Mc Bain, Phil. Mag. **18**, 916 (1909); Firth, Zeitschr. f. physik. Chemie **86**, 294 (1914); Frau Schmidt-Walter, Kolloid-Zeitschr. **14**, 242 (1914).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **67**, 741 u. folg. (1909).

verdichtung rasch vollendet wäre. Deshalb ist es durchaus wahrscheinlich, wenn Ritzel annimmt, dass hier der nachträgliche Vorgang auf einem Hineindiffundieren des UX_1 in die Kohle beruht, da chemische Vorgänge nicht wohl abzusehen sind.

Wir können dies jetzt mit noch grösserem Recht annehmen, da nach einer neueren, schönen Untersuchung von G. Schulze[1]) zweifellos derartige Diffusionen gelöster Stoffe in amorph-feste Stoffe hinein auch bei gewöhnlicher Temperatur stattfinden. Er konnte nachweisen, dass die sogenannten Permutite — künstlich hergestellte, amorphe *Na*-haltige *Al*-Silikate — in einer $AgNO_3$-Lösung $Ag^{\cdot}$-Ion aufnehmen, dafür $Na^{\cdot}$-Ion abgeben, und dass dabei fast sicher das $Ag^{\cdot}$-Ion ins Innere des amorphen Silikats hineindiffundiert. Nun haben wir bei der Adsorption von Elektrolyten durch Kohle und andere Adsorbentien, wie Glas, Fasern u. a. m., vielfach derartige Austauscherscheinungen[2]), dass also für ein Ion aus der Lösung eins von Adsorbens abgegeben wird. Es ist daher höchst wahrscheinlich, dass es sich auch bei diesen Vorgängen, wenigstens zum Teil, um eine Diffusion ins Innere der Adsorbentien handelt. Die Adsorption des Elektrolyten wird wohl sicher insofern eine wichtige Rolle spielen, als es von ihr abhängen wird, wie gross seine Konzentration an der Oberfläche des Adsorbens ist, und von dieser wird wiederum das Diffusionsgefälle ins Innere des Adsorbens hinein bedingt sein. So dürften Messungen über die Aufnahme organischer Kationen durch die Permutite und die dabei gefundene Abhängigkeit von der Konzentration und ihrer Natur — Gültigkeit der Traubeschen Regel beim Aufsteigen in einer homologen Reihe — von entscheidender Wichtigkeit für die Theorie der Adsorption von Elektrolyten werden[3]).

Wenn man auch dann erst einigermassen Sicheres behaupten kann, so möchten wir es doch jetzt schon für überaus wahrscheinlich halten, dass die nachträgliche, langsame Aufnahme des UX_1 durch die Kohle auf eine derartige Wanderung des UX_1-Ions ins Innere der Kohle zurückzuführen ist[4]).

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **89**, 168 (1914).

[2]) Siehe vor allem Freundlich u. Losev, Zeitschr. f. physik. Chemie 59, 284 (1907); Freundlich u. Neumann, loc. cit. S. 695.

[3]) Auch bei der so eng mit der Adsorption der Elektrolyten verknüpften Beeinflussung der Elektroendosmose und Kataphorese durch Elektrolyte dürften diese Gesichtspunkte zu berücksichtigen sein.

[4]) Wir möchten es von vornherein als wahrscheinlich annehmen, dass eine derartige Hineindiffusion bei der Aufnahme einiger Radioelemente — vor allem

Es liegt nun durchaus nahe anzunehmen, dass auch die langsame Veränderung der $Th(NO_3)_4$-Lösung beim Schütteln mit Kohle darauf beruht, dass der unbekannte wirksame Stoff allmählich in die Kohle hineindiffundiert. Man möchte danach vermuten, dass der unbekannte Stoff und UX_1 einander sehr ähnlich sind, weil sie doch beide in dieser Weise hineindiffundieren können, ja schliesslich, dass sie isotop sind. Da *Th* und UX_1 gleichfalls isotop sind, so möchte man weiter annehmen, dass auch das *Th* in gewissem Betrage in die Kohle hineindiffundiert, und dass die Menge nur zu klein ist, um sich bei der nephelometrischen Bestimmung bemerkbar zu machen. Man müsste wohl auch noch die andere Möglichkeit in Betracht ziehen, dass die Diffusion des *Th* ins Innere der Kohle schon nach kürzerer Zeit — nach 23 Stunden gemäss Tabelle 18 — beendet ist, weil das Konzentrationsgefälle bei den konzentrierteren *Th*-Lösungen viel grösser ist. Die längeren Zeiten wären beim UX_1 und dem unbekannten Stoff nötig, weil bei den kleinen Mengen derselben das Konzentrationsgefälle sehr klein ist[1]). Im Gegensatz zum UX_1, dem unbekannten Stoff und dem *Th* hätte man bei den anderen Stoffen (Benzoesäure, Strychninnitrat und *ZrOCl*) zunächst jedenfalls keinen Grund für die Annahme einer Diffusion ins Innere der Kohle.

Nun zeigt sich zwischen diesen Stoffen und dem $Th(NO_3)_4$ noch ein weiterer Unterschied im Verhalten bei der Aufnahme durch Kohle, der wahrscheinlich mit dieser Diffusion ins Innere der Kohle zusammenhängt. *Th* vermag auch bei nachträglichem Zusatz zu dem Gemisch von Uranylnitratlösung und Kohle das UX_1 von der Kohle zu verdrängen, die anderen drei Stoffe sind dazu nicht imstande. Dies ist wohl nur folgendermassen zu erklären: *Th* bzw. der unbekannte Stoff diffundieren auch bei nachträglichem Zusatz ins Innere der Kohle und drängen dort das in der Zwischenzeit eingedrungene UX_1 wieder in die Lösung hinein, wie bei den oben erwähnten Versuchen von Schulze das $Ag^{\cdot}$-Ion das $Na^{\cdot}$-Ion verdrängt.

ThB und *ThC* — durch Adsorbentien wie $BaSO_4$, *AgCl*, Cr_2O_3 u. a. mit in Frage kommt [siehe Horovitz u. Paneth, Sitzungsber. d. Wien. Akad. d. Wiss. **123**, IIa, 1819 (1914); Zeitschr. f. physik. Chemie **89**, 513 (1915), Paneth, Physik. Zeitschr. **15**, 924 (1914)].

[1]) Übrigens hat man zunächst den Eindruck, als stände mit einem Hineindiffundieren des *Th* der Umstand nicht im Einklang, dass die *Th*-Lösung nach dem Schütteln mit Kohle gemäss Tabelle 19 gar nicht mehr so stark verdrängt. Wenn auch vielleicht für das *Th* die Versuchsbedingungen insofern etwas anders sind, weil es dem UX_1 bzw. dem unbekannten Fremdstoff gegenüber so weit überwiegt, so bedarf doch diese Frage einer genaueren Untersuchung.

Die anderen Stoffe dagegen werden allerdings auch bei nachträglichem Zusatz von der Kohle adsorbiert, und sie verdrängen wohl die kleine Menge UX_1, die noch an der Oberfläche der Kohle sitzt; aber ins Innere der Kohle dringen sie nicht oder nur in einem sehr geringen Betrage, und das dort in der Zwischenzeit eingedrungene UX_1 verbleibt unbehelligt im Innern und gelangt nicht wieder in die Lösung.

Die eben erwähnten Versuche wurden folgendermassen ausgeführt: es wurden in einer Reihe von Proben 11 ccm der Uranylnitratlösung II von der üblichen Konzentration mit 10 mg Kohle 23 Stunden lang geschüttelt. Probe 1 wurde dann mit 1 ccm H_2O versetzt, die Kohle abgefiltert und die Aktivität vom Rückstand des eingedampften Filtrats, wie sonst auch, bestimmt; man erfuhr so die in diesen ersten 23 Stunden adsorbierte Menge UX_1. Probe 2 wurde nach Zusatz von 1 ccm H_2O weitere 23 Stunden geschüttelt, und dann erst wurde die Aktivität des Filtrats festgestellt; hieraus ergab sich, wie viel UX_1 noch etwa bei weiterem Schütteln aufgenommen wird. Zu Probe 3 wurde nach dem ersten 23stündigen Schütteln 1 ccm Benzoesäurelösung, der 1·2 mg Benzoesäure enthielt, zugegeben, und es wurde dann weitere 23 Stunden lang geschüttelt, bis die Aktivität gemessen wurde. Im Gegenversuch 3a wurde von vornherein 1 ccm derselben Benzoesäurelösung zu der Uranylnitratlösung und der Kohle gegeben und nach 23stündigem Schütteln die Aktivität bestimmt. Probe 4 und 5 entsprechen der Probe 3, nur dass anstatt der Benzoesäurelösung 1 ccm Strychninnitratlösung (2 mg in 1 ccm) bzw. $ZrOCl_2$-Lösung (0·145 mg $ZrOCl_2 + 9{\cdot}7\,H_2O$ in 1 ccm) nach dem ersten Schütteln hinzugefügt wurden. 4a und 5a sind die entsprechenden Gegenversuche. Bei

Tabelle 21.

Nr. des Versuchs	Schüttel-dauer in Stunden	Fremdstoff	Aktivität (E_s)	UX_1-Gehalt in der Lösung 10^{-12} Mol i. L.	UX_1-Menge an der Kohle 10^{-12} Mol pro g Kohle
1	23	—	13·2	1·21	6·69
2	46	—	9·5	0·87	7·10
3	46	Benzoesäure	11·6	1·07	6·87
3a	23	„	20·3	1·86	5·91
4	47	Strychninnitrat	15·5	1·42	6·44
4a	23·5	„	25·6	2·35	5·32
5	46	$ZrOCl_4$	14·6	1·34	6·53
5a	23	„	23·6	2·17	5·59
6	46	$Th(NO_3)_4$	34·3	3·15	4·43

Probe 6 wurde nach dem ersten Schütteln 1 ccm $Th(NO_3)_4$-Lösung ($0.025\,Th(NO_3)_4 + 3H_2O$ in 1 ccm) zugemischt.

Ergänzend mag noch ein weiterer Versuch angeführt werden, der die starke Verdrängung durch nachträglichen Zusatz von $Th(NO_3)_4$ erkennen lässt: 11 ccm der Uranylnitratlösung I wurden mit 20 mg Kohle 19 Stunden lang geschüttelt, dann wurde 1 ccm $Th(NO_3)_4$-Lösung (2·56 mg $Th(NO_3)_4 + 3H_2O$ in 1 ccm) zugegeben und von neuem 24 Stunden lang geschüttelt; es wurde dann, wie üblich, die Aktivität gemessen: sie ergab sich zu 111, entsprechend einem UX_1-Gehalt in der Lösung von 4·89, einer UX_1-Menge an der Kohle von 1·14. Im Gegenversuch wurde nach den ersten 19 Stunden 1 ccm H_2O zugemischt und sonst in derselben Weise weiter behandelt; die Aktivität betrug 38·3, entsprechend einem UX_1-Gehalt in der Lösung von 1·69, einer UX_1-Menge an der Kohle von 3·06.

Es ist also bloss beim Th eine starke nachträgliche Verdrängung eingetreten. Bei der Benzoesäure, dem Strychninnitrat und dem $ZrOCl_2$ dagegen ist bei dem nachträglichen Zusatz der UX_1-Gehalt in der Lösung auf dem Werte stehen geblieben, den er gemäss Versuch 1 nach 23 Stunden hatte (1·07, bzw. 1·42, bzw. 1·34 gegen 1·21). Die Gegenversuche 3a, 4a und 5a lehren, dass der UX_1-Gehalt auf 1·86, bzw. 2·35, bzw. 2·17 hätte steigen müssen. Einen gewissen Einfluss üben die anderen Fremdstoffe auch bei nachträglichem Zusatz insofern aus, als sie eine fernere Abnahme der UX_1-Menge bei dem weiteren, 23stündigen Schütteln verhindern bzw. hemmen. Denn, wie Versuch 2 erkennen lässt, sinkt der UX_1-Gehalt dabei von 1·21 auf 0·87, während er in den Proben 3, 4 und 5 bei dem in Versuch 1 erhaltenen Werte stehen bleibt.

Es wäre nun die nächste Aufgabe gewesen, festzustellen, welcher Stoff eigentlich durch das Schütteln mit Kohle entfernt wird. Äussere Umstände — die Einberufung des einen von uns (Kaempfer) — hinderten vorerst die Durchführung dieser und anderer Versuche. Bei ihnen wäre es vor allem darauf angekommen, mit möglichst reinen, von anderen Radioelementen freien Th-Lösungen dieselben Messungen anzustellen, bzw. das Verhalten der $Th(NO_3)_4$-Lösung vor und nach dem Schütteln mit Kohle eingehender miteinander zu vergleichen. Wir hoffen, später sie wieder aufnehmen zu können. Man wird es vorläufig nach den Betrachtungen auf S. 701 wohl für sehr wahrscheinlich halten, dass der unbekannte Stoff mit dem UX_1 isotop ist; vielleicht handelt es sich um Radiothorium.

Trotz dieser Lücken lässt sich wohl sagen, dass irgendein Widerspruch mit der Isotopie von UX_1 und Th nicht vorhanden zu sein

braucht. Die ursprünglich geplante unmittelbare Prüfung der Forderung, dass das Verhältnis von *Th* zu UX_1 in der Lösung und in der Kohle gleich sein muss, hat sich allerdings noch nicht durchführen lassen. Die Bedingungen liegen infolge der Gegenwart des unbekannten Stoffs zu verwickelt; man hätte ferner auch die Adsorption des *Th* in einer Uranylnitratlösung messen müssen, um das Verhältnis von *Th* zu UX_1 in der Kohle bei Gegenwart von Uranyl kennen zu lernen. Denn man muss mit einer Beeinflussung der Aufnahme des *Th* durch die Anwesenheit des Uranyls rechnen, wird ja auch nach den Versuchen Ritzels[1]) die Aufnahme des UX_1 durch das Uranyl beeinflusst. Aber die auffallende Gleichartigkeit in der Wirkung des *Th* und der anderen Fremdstoffe, die zunächst vorhanden zu sein schien, ist nach diesen weiteren Versuchen verschwunden: das *Th* — bzw. der unbekannte wirksame Stoff — unterscheiden sich recht erheblich von den anderen Fremdstoffen; sie vermögen im Gegensatz zu letzteren auch bei nachträglichem Zusatz das UX_1 von der Kohle zu verdrängen, und dies ist wiederum wahrscheinlich dadurch verursacht, dass sie ausgesprochen ins Innere der Kohle zu dringen imstande sind, und in dieser Hinsicht dem mit ihnen isotopen UX_1 gleichen. Soweit diese Versuche reichen, lässt sich wohl sagen, dass die Verdrängung des UX_1 durch das *Th* im Einklang mit ihrer Isotopie steht, obwohl auch andere Stoffe zu dieser Verdrängung imstande sind.

Wir möchten aber hier betonen, dass alle unsere Versuche, die Erscheinungen zu erklären, durchaus als vorläufig anzusehen sind; die bisherigen Beobachtungen sind nicht umfangreich genug und die Erscheinungen selbst zu mannigfaltig. So muss z. B. darauf hingewiesen werden, dass nach den Versuchen Ritzels[2]) auch andere Stoffe nachträglich das UX_1 der Kohle entziehen können, bei denen von Isotopie keine Rede ist, z. B. HCl, allerdings in ausserordentlich viel grösserer Konzentration. Dies führte schon Ritzel zu dem Gedanken, dass UX_1 etwa als schwerlösliches Oxyd an der Kohle aufgenommen sei. Und dies leitet weiter zu der Möglichkeit, es könnte auch hier der Umstand eine Rolle spielen, dass das UX_1 etwa als kolloides Hydroxyd von der Kohle aufgenommen wird. Godlewski[3]) und Paneth[4]) haben ja gezeigt, dass man vielfach genötigt ist, Radioelemente in der Form von kolloiden Stoffen in Lösungen anzunehmen.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **67**, 732 u. folg. (1909).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **67**, 752 u. folg. (1909).
[3]) Kolloid-Zeitschr. **14**, 229 (1914); Phil. Mag. **27**, 618 (1914).
[4]) Kolloid-Zeitschr. **13**, 1, 297 (1913).

Ein Nachteil ist es auch, dass man bei der Kohle nicht recht weiss, in welcher Form das aufgenommene Metallion vorhanden ist, wenn eben die S. 700 erörterte Spaltung eintritt. Deshalb wäre es vielleicht nicht unzweckmässig zu prüfen, ob der oben S. 700 erwähnte Permutit UX_1 aufnimmt, und wie sich dann bei diesem Aufnahme und Verdrängung des UX_1 durch Fremdstoffe verhalten.

Es muss noch darauf aufmerksam gemacht werden, dass die $Th(NO_3)_4$-Lösung durch Schütteln mit Kohle in ganz der gleichen Weise beeinflusst wird wie nach den Versuchen von Ritzel[1]) die Uranylnitratlösung selbst. Wie schon oben S. 682 gestreift wurde, hat Ritzel seine Versuche mit einer Uranylnitratlösung angestellt, in der das UX_1 frisch gewachsen war, nachdem das ursprünglich in der Lösung vorhandene UX_1 durch Schütteln mit Blutkohle entfernt worden war. Er hatte nämlich gefunden, dass die Aufnahme des UX_1 stark von dieser Vorbehandlung abhängt: aus der vorbehandelten Lösung nimmt die Kohle merklich mehr auf, das Verhältnis $\frac{(UX_1)_{\text{Kohle}}}{(UX_1)_{\text{Lösung}}}$ ist grösser. Unsere Versuche bestätigten dies Ergebnis. Es sei aus den Tabellen 1 und 4 das genannte Verhältnis berechnet.

Für die nicht vorbehandelte Uranylnitratlösung I der Tabelle 1 ergibt sich $\frac{UX_{1\,\text{Kohle}}}{UX_{1\,\text{Lösung}}} = \frac{3{\cdot}36}{1{\cdot}18} = 2{\cdot}83$, für die vorbehandelte Uranylnitratlösung II der Tabelle 4 $\frac{UX_{1\,\text{Kohle}}}{UX_{1\,\text{Lösung}}} = \frac{3{\cdot}72}{0{\cdot}59} = 6{\cdot}31$. Das Verhältnis der beiden Teilungskoeffizienten ist also $\frac{6{\cdot}31}{2{\cdot}83} = 2{\cdot}23$. Ritzel nimmt das umgekehrte Verhältnis an, also $\frac{UX_{1\,\text{Lösung}}}{UX_{1\,\text{Kohle}}}$ und findet für die vorbehandelte Lösung den Verteilungskoeffizienten 1·5, für die nicht vorbehandelte 3·3. Das Verhältnis der beiden ergibt sich in unserer Weise berechnet zu 2·2 in auffallender Übereinstimmung[2]). Es muss bemerkt werden, dass Kohlemenge und Volumen bei Ritzel und uns sehr wenig verschieden sind (bei Ritzel 27·2 mg Kohle und 20 ccm Lösung, bei uns 20 mg Kohle und 12 ccm Lösung).

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **67**, **744** u. folg. (1909).

[2]) Ebenso gut ist die Übereinstimmung, wenn man die entsprechenden Zahlen der Tabellen 2 und 5 miteinander vergleicht. Merklich schlechter ist sie allerdings beim Vergleichen der Tabellen 3 und 6. Hier ist aber wahrscheinlich doch die Kohlemenge etwas zu klein gewählt (nur 5 mg), die Genauigkeit deshalb überhaupt geringer. Man wird finden, dass allgemein die Versuchsreihen mit dieser kleinen Kohlemenge nicht so gut miteinander im Einklang stehen.

Die Erklärung, die **Ritzel** dieser Erscheinung gibt, ist eben die, dass in der nicht vorbehandelten Lösung Radioelemente — wohl solche, die zwischen dem U_I und dem *Ra* bzw. dem Akt stehen — das UX_1 von der Kohle verdrängen, die aufgenommene Menge also verringern; und es war ja diese Beobachtung, die ihn veranlasste, nach der verdrängenden Wirkung des *Th* zu suchen und sie zu finden. Durch das Schütteln mit der Kohle werden auch diese anderen Radioelemente aus der Uranylnitratlösung entfernt. Unsere Beobachtungen über das Verhalten der $Th(NO_3)_4$-Lösung beim Schütteln mit der Kohle muss als eine Bestätigung dieser Erklärung angesehen werden. Erst weitere Versuche können lehren, ob man mit Hilfe derartiger Kohleversuche etwas dazu beitragen kann, z. B. den Stammbaum der Radioelemente zwischen *U* und Akt weiter aufzuklären.

Da man oben S. 695 den Gehalt der *Th*-Lösungen nephelometrisch bestimmt hat, so liegt es nahe, überhaupt die Absorption des *Th* auf diesem Wege zu messen. Wie schon gesagt, lässt sich aus derartigen Versuchen doch wenig über das Verhältnis UX_1 zu *Th* an der Kohle schliessen, einmal weil der unbekannte Stoff noch zu berücksichtigen ist, und man, um rechnen zu können, die Aufnahme des *Th* in der Uranylnitratlösung messen sollte. Immerhin geben derartige Versuche einen Begriff davon, wie stark die Aufnahme des *Th* überhaupt ist. Es wurden je 75 ccm $Th(NO_3)_4$-Lösung von der Konzentration c_0 mit 100 mg Kohle geschüttelt, zu verschiedenen Zeiten Proben entnommen und ihr Gehalt nephelometrisch bestimmt. Alle drei Werte *c* in der Tabelle 22 wurden dreimal bei verschiedener Schütteldauer (zwischen 23·5 und 118 Stunden) gemessen; sie waren innerhalb der Fehlergrenzen gleich, der angegebene Wert *c* ist der Mittelwert. Die Unabhängigkeit von der Schütteldauer bei der nephelometrischen Bestimmung wurde für den einen Versuch schon früher (Tabelle 18) ausführlich mitgeteilt.

Tabelle 22.

Adsorption von $Th(NO_3)_4$.

75 ccm Lösung von der Konzentration c_0, 100 mg Kohle.

$$a = 3{\cdot}483; \quad \frac{1}{n} = 1{\cdot}222.$$

c_0 (Millimol i. L.)	c (Millimol i. L.)	a (beob.) Millimol pro g Kohle	a (ber.)
0·04678	0·016	0·023	0·022
0·09355	0·0315	0·047	0·051
0·1871	0·053	0·101	0·096

Der Exponent $\frac{1}{n}$ in der Adsorptionsisotherme weicht hier wenig von dem Werte 1 ab, d. h. es gilt für die Verteilung von *Th* zwischen Lösung und Kohle der Satz von **Henry**. Ob hierin schon zum Ausdruck kommt, dass sich das *Th* vor allem in der Kohle löst, bedarf noch der näheren Untersuchung (vgl. die Erörterung oben S. 701). Jedenfalls ist bemerkenswert, dass für das mit dem *Th* iso-

tope UX_1 nach den Messungen **Ritzels**[1]) für die Aufnahme durch die Kohle auch nicht die gewöhnliche Adsorptionsisotherme gilt, sondern ebenfalls der Satz von Henry. Der Grössenordnung nach ist die Aufnahme des *Th* im untersuchten Konzentrationsgebiet ungefähr so gross wie die des $ZrOCl_2$.

c) Uran X_1 und die anderen Fremdstoffe an der Kohle.

Was die verdrängende Wirkung der nichtisotropen Stoffe betrifft, so liegt die verschiedenfach geäusserte Annahme am nächsten, dass die wirksamen Stoffe nach Massgabe ihrer Adsorbierbarkeit das UX_1 von der Kohle fernhalten. Würde das UX_1 gleichfalls bloss an der Grenzfläche adsorbiert, so müsste auch eine solche Verdrängung umkehrbar sein. Sie ist es nicht, wie wir oben S. 701 u. folg. sahen, und dies erklärt sich nach den dortigen Betrachtungen dadurch, dass UX_1 ins Innere der Kohle diffundiert, diese anderen Stoffe aber dies nicht oder nur in sehr viel geringerem Betrage tun; das in mehr nach innen gelegene Schichten gelangte UX_1 wird beim nachträglichen Zusatz des wirksamen Stoffes nicht mehr verdrängt. Aber auch der Endzustand, der sich einstellt, wenn UX_1 und der wirksame Stoff gleichzeitig mit der Kohle in Berührung kommen, dürfte kaum als wahres Gleichgewicht aufzufassen sein. Denn man möchte verlangen, dass auch in diesem Falle das UX_1 ins Innere der Kohle dringt, wenn auch vielleicht sehr viel langsamer, als wenn es von keinem Fremdstoff behindert wird.

Davon ist aber nichts zu merken, es zeigt sich vielmehr, dass die Werte, wie sie in den Tabellen 1 bis 6 nach 230 stündigem Schütteln erreicht werden, Endzuständen entsprechen; man hat es also mit „falschen Gleichgewichten" zu tun, denn es werden ja dieselben Zustände nicht auch von der anderen Seite erreicht. Das Anstreben eines Endwertes folgt aus den Versuchen der nachfolgenden Tabellen 23 bis 25; sie wurden ebenso angestellt wie sonst auch, nur das Volumen war grösser, so dass man zu verschiedenen Zeiten Proben entnehmen und auf ihre Aktivität untersuchen konnte.

Tabelle 23.

44 ccm Uranylnitratlösung I, 4 ccm Benzoesäurelösung mit 9·83 Millimol i. L., 20 mg Kohle.

Schütteldauer in Stunden	Aktivität (E_2)	UX_1-Gehalt in der Lösung 10^{-12} Mol i. L.
23	63·55	5·84
71	53·5	4·90
139	49·7	4·56
216	47·65	4·38

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 67, 733—734 (1909).

Tabelle 24.

44 ccm Uranylnitratlösung I, 4 ccm $ZrOCl_2$-Lösung mit 0·4115 Millimol i. L., 40 mg Kohle.

Schütteldauer in Stunden	Aktivität (E_2)	UX_1-Gehalt in der Lösung 10^{-12} Mol i. L.
23	44·45	4·08
71	42·60	3·91
129	40·6	3·73
216	40·3	3·70

Tabelle 25.

44 ccm Uranylnitratlösung I, 4 ccm $Th(NO_3)_4$-Lösung mit 0·2339 Millimol i. L. 80 mg Kohle.

Schütteldauer in Stunden	Aktivität (E_2)	UX_1-Gehalt in der Lösung 10^{-12} Mol i. L.
23	46·7	4·29
71	45·4	4·17
139	42·8	3·93
216	40·6	3·73

Tabelle 25 enthält zum Vergleich eine entsprechende Versuchsreihe mit $Th(NO_3)_4$ neben UX_1. Wie man sieht, scheint sich der zeitliche Verlauf nicht merklich von dem bei anderen Fremdstoffen zu unterscheiden. Es ist ja auch von vornherein nicht gesagt, dass dies notwendig der Fall sein muss. Etwaige Unterschiede dürften sich wohl auch erst bei einer eingehenderen Untersuchung herausstellen.

Man möchte diese „falschen Gleichgewichte" mit denen vergleichen, die Marc[1]) beobachtet hat, als er übersättigte Lösungen bei Gegenwart von Farbstoffen, die stark an der Grenzfläche der Kristalle adsorbiert wurden, auskristallisieren liess. Wie hier die weitere Kristallisation trotz der noch vorhandenen Übersättigung durch die Adsorption des Farbstoffs so gut wie vollständig verhindert wurde, so in unserem Falle aus dem gleichen Grunde die weitere Diffusion des UX_1 ins Innere der Kohle durch die Fremdstoffe. Das Bild, das man sich also machen würde, wäre etwa das folgende: kommen Fremdstoffe und UX_1 gleichzeitig an die Oberfläche der Kohle, so verdrängt der Fremdstoff dank seiner Adsorption das UX_1 weitgehend von der Oberfläche. Das Bestreben des UX_1, ins Innere der Kohle zu dringen, wird sich bei den unmittelbar an die Grenzfläche gelangten UX_1-Atomen noch geltend machen, es wird noch eine kleine Nachlieferung eintreten — die kleine

[1]) Marc u. Wenk, Zeitschr. f. physik. Chemie **68**, 104 (1909); Marc, Zeitschr. f. physik. Chemie **73**, 685 (1910).

weitere Abnahme in den Tabellen 23 und 24 —, aber bald ist das Diffusionsgefälle so gering, die Diffusion durch den Fremdstoff so behindert, dass ein Endzustand eintritt. Es ist vielleicht auch die verhältnismässig kurze Lebensdauer des UX_1 zu berücksichtigen. Sie wirkt, wie Ritzel[1]) zeigt, in dem Sinne, dass die Konzentration an UX_1 in der Lösung immer um einen gewissen Betrag grösser ist als in der Kohle. Es wäre möglich, dass der beobachtete Endzustand gerade durch folgende Bedingung gegeben ist: die Diffusion ist so langsam, dass in der Zeit, in der das UX_1 die Grenzfläche durchtritt, die betreffende Menge auch gerade zerfällt. Erst eine genauere Kenntnis dieser Diffusionsbedingungen würde es erlauben, diese Frage zu prüfen.

Diese Betrachtung zeigt, dass die Adsorbierbarkeit der Fremdstoffe bei der Verdrängung eine Rolle spielen muss, auch wenn es sich nicht um Gleichgewichtszustände handelt. Dass es auf diese ankommt, dafür spricht die Tatsache, dass die untersuchten wirksamen Stoffe alle stark adsorbierbar sind. Allerdings steht damit nicht ganz im Einklang, dass $ZrOCl_2$ in merklich kleineren Konzentrationen stark wirkt, obwohl es keineswegs am stärksten adsorbiert wird.

Hier hat man es wahrscheinlich nicht bloss mit der Oberflächenverdichtung zu tun, sondern auch zum Teil mit einer Lösung in etwas tieferen Schichten der Kohle, wie man sie nach der chemischen Ähnlichkeit von *Th* und *Zr* mutmassen möchte. Man hätte hier wiederum den Fall[2]), dass nicht nur isotope Elemente sich gleich verhalten, sondern auch zwei nah verwandte Elemente einander sehr ähneln.

Das zahlenmässige Verhältnis von Fremdstoff zu UX_1 an der Kohle festzustellen, hat vorerst noch wenig Zweck, weil die Werte der adsorbierten Menge für die Fremdstoffe noch wenig sicher sind: man muss bedenken, dass ja bei der Verdrängung des UX_1 noch reichlich Uranylnitrat in der Lösung vorhanden ist, und es nicht selbstverständlich ist, dass die adsorbierten Mengen der Fremdstoffe hierbei ebenso gross sind wie in rein wässeriger Lösung. Vielleicht ist es aber nicht müssig, einen Überschlag zu machen, wie gross das Verhältnis ungefähr ist und wie stark es sich bei der Verdrängung des UX_1 ändert. Wir nehmen dabei an, dass die Adsorption des Fremdstoffs in der Uranylnitratlösung von der in wässeriger nicht verschieden ist. Da ferner in den Tabellen 1 bis 6 die Gesamtkonzentration des Fremdstoffs nur bekannt ist, nicht die Konzentration in der Lösung nach der Adsorption, so können wir zur Berechnung der adsorbierten Menge nicht

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **67**, 738 u. folg. (1909).

[2]) Fajans u. Beer, Ber. d. d. chem. Ges. **46**, 3486 (1913).

einfach die Adsorptionsisotherme benutzen. Hier können wir uns damit behelfen, dass auch die Beziehung zwischen der Gesamtkonzentration c_0 zur adsorbierten Menge a sich angenähert durch eine Formel wiedergeben lässt, die der Adsorptionsisotherme entspricht; trägt man lg c_0 und lg a in ein Koordinatensystem ein, so erhält man sehr nahe gerade Linien. Aus diesen wurde auf die gesuchten Werte extrapoliert. Es ergab sich so für $ZrOCl_2$ (Tabelle 2) für eine Konzentration von 0·00343 Millimol eine adsorbierte Menge von etwa 0·009 Millimol, während die aufgenommene Menge UX_1 $2{\cdot}94.10^{-9}$ Millimol betrug; für die Konzentration 3·43 waren die entsprechenden Werte 0·7 und $0{\cdot}95.10^{-9}$ Millimol. Für die Benzoesäure (Tabelle 3) waren die Werte bei 0·006 Millimol 0·2 Millimol Benzoesäure und $7{\cdot}73.10^{-9}$ Millimol UX_1 aufgenommen bzw. bei 6·0 Millimol 5 Millimol Benzoesäure und $1{\cdot}8.10^{-9}$ Millimol UX_1 aufgenommen. Es sind also etwa 10^7 — 10^9 mal mehr Moleküle des Fremdstoffs an der Kohle als UX_1-Moleküle; deren Menge ändert sich bei der Verdrängung um das 30—100fache, während die UX_1-Menge sich entsprechend nur um das 3—4fache ändert.

Man könnte die Frage aufwerfen: beobachtet man wirklich ähnliche Verhältnisse, etwa eine ähnliche Konzentrationsabhängigkeit, wenn ein Fremdstoff irgendeinen anderen in kleiner Menge anwesenden Stoff, nicht gerade ein Radioelement, von der Kohle verdrängt? Ausgemacht Versuche dieser Art wurden bisher noch nicht angestellt. Wohl wurden aber an anderer Stelle[1]) welche beschrieben, bei denen $Th(NO_3)_4$ in kleiner Menge vorhandenes $Cu^{\cdot\cdot}$-Ion von der Kohle verdrängt. Das $Cu^{\cdot\cdot}$-Ion wurde in sehr kleiner Konzentration auf katalytischem Wege bestimmt. Da damals die besonderen Umstände beim $Th(NO_3)_4$ nicht bekannt waren und auch nicht geprüft wurde, ob das $Cu^{\cdot\cdot}$-Ion in das Innere der Kohle eindringt oder nicht, so können diese Messungen nicht als ganz eindeutig gelten. Bedenkt man aber, dass die Abhängigkeit der verdrängenden Wirkung von der Konzentration bei $Th(NO_3)_4$ und den übrigen Fremdstoffen durchaus ähnlich ist (siehe Fig. 1 und 2), und dass bei den eben erwähnten Versuchen die Verdrängung des $Cu^{\cdot\cdot}$-Ions durch das $Th(NO_3)_4$ in durchaus entsprechender Weise von der $Th(NO_3)_4$-Konzentration abhing, so wird man daraus wohl schliessen dürfen, dass auch bei den anderen Fremdstoffen die Verdrängung eines beliebigen anderen Stoffes eine ähnliche Konzentrationsabhängigkeit zeigen wird.

---

[1]) Freundlich, Neumann u. Kaempfer, Physik. Zeitschr. **15**, 538—539 (1914).

3. Keine Verdrängung des Uran X_1 durch die *Th*-Emanation.

Wie schon oben erwähnt, hatte Ritzel[1]) gefunden, dass anscheinend auch die *Th*-Emanation UX_1 von der Kohle verdrängt. Der Versuch wurde folgendermassen angestellt: er leitete einen Luftstrom über festes $Th(NO_3)_4$ in eine UX_1-haltige Uranylnitratlösung; schüttelte er nun diese Lösung mit Kohle, so war die aufgenommene Menge UX_1 beträchtlich kleiner als in einer Parallellösung, durch die emanationshaltige Luft nicht durchgesaugt worden war. Die Menge Emanation, die so in die Lösung gelangte und sehr merkbar wirkte, war so gering, dass die Aktivität der Lösung dadurch nicht erhöht wurde. Nach den Erfahrungen von Ritzel und uns über den Einfluss des Schüttelns mit Kohle auf Uranylnitrat- und $Th(NO_3)_4$-Lösungen war es nicht ganz undenkbar, wenn auch unwahrscheinlich, dass die winzigen Mengen von Zerfallsprodukten der *Th*-Emanation, die auf diesem Wege in die Uranylnitratlösung gelangen können, noch wirksam sind. Jedenfalls schien es wichtig, dieses Ergebnis Ritzels nachzuprüfen.

Als wir unsere Versuche genau so wie Ritzel anstellten, war die von ihm beobachtete Wirkung im auffallendsten Masse vorhanden. Luft wurde — 3—4 Liter stündlich — 9 Stunden lang durch acht Waschflaschen geleitet, die folgendermassen beschickt waren:

Luft → konz. H_2SO_4 1	Uranylnitratlösung 2	H_2SO_4 3
festes $ZrOCl_2$ 4	Uranylnitratlösung 5	H_2SO_4 6
festes $Th(NO_3)_4$ 7	Uranylnitratlösung → 8	

Von den Uranylnitratlösungen 2, 5 und 8 wurden dann 11 ccm herausgenommen, mit 1 ccm Wasser und 20 mg Kohle versetzt, 36 Stunden lang geschüttelt und dann wie sonst die Aktivität der Lösung bestimmt.

Es ergab sich folgendes (vgl. Tabelle 26, S. 712).

Also eine starke Verdrängung des UX_1, anscheinend nur durch die Zerfallsprodukte der *Th*-Emanation. Ähnliches ergaben mehrere weitere, entsprechend angestellte Versuche, bei denen auch Benzoesäure an Stelle des $ZrOCl_2$ zum Vergleich herangezogen wurde. Nicht anders verhielt sich Uranylnitratlösung II.

Obwohl der gerade zur Kontrolle angestellte Versuch mit $ZrOCl_2$ bzw. Benzoesäure keine solche Wirkung wie der Versuch mit $Th(NO_3)_4$

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **67**, 748—749 (1909).

Tabelle 26.

11 ccm Uranylnitratlösung I, 1 ccm Wasser, 20 mg Kohle.
Schütteldauer 36 Stunden.

Untersuchte Lösung	Aktivität (E_1)	UX_1-Gehalt in d. Lösung 10^{-12} Mol i. L.	UX_1-Menge an d. Kohle 10^{-12} Mol pro g Kohle	Aktivität (E_1) nach 7 Tagen
Uranylnitratlösung — zum Vergleich keine Luft durchgeleitet	27·6	1·22	3·34	27·4
Uranylnitratlösung in Flasche 2	28·5	1·26	3·32	28·5
„ „ „ 5	29·8	1·31	3·28	29·7
„ „ „ 8	75·3	3·32	2·08	72·2

erkennen liess, machte die grosse Empfindlichkeit der Erscheinung es doch wünschenswert, dass man auch die äusserste Vorsichtsmassregel anwandte: ein Stäubchen von wenig mehr als $^1/_{100}$ mg $Th(NO_3)_4$ hätte ja nach dem auf S. 683—684 Ausgeführten genügt, um die beobachtete Wirkung hervorzubringen. Um jedes Übergehen von $Th(NO_3)_4$-Stäubchen mit dem Luftstrom auszuschliessen, wurde in einer weiteren Versuchsreihe ein etwa 3 cm langer, lockerer Wattebausch zwischen der Flasche mit dem $Th(NO_3)_4$ und der mit der Uranylnitratlösung eingeschaltet. Die Anordnung war also:

Luft → H_2SO_4 1	Uranylnitratlösung 2	H_2SO_4 3
Benzoesäure 4	Uranylnitratlösung 5	H_2SO_4 6
	Wattebausch	
festes $Th(NO_3)_4$ 7	Uranylnitratlösung → 8	

und das Ergebnis Tabelle 27.

Tabelle 27[1]).

11 ccm Uranylnitratlösung I, 1 ccm Wasser, 20 mg Kohle.
Schütteldauer 36 Stunden.

Untersuchte Lösung	Aktivität (E_1)	UX_1-Gehalt in der Lösung 10^{-12} Mol i. L.	UX_1-Menge an der Kohle 10^{-12} Mol pro g Kohle
Uranylnitratlösung — zum Vergleich —	40·8	1·80	2·99
Uranylnitratlösung in Flasche 2	41·5	1·83	2·97
„ „ „ 5	40·9	1·80	2·99
„ „ „ 8	43·4	1·91	2·92

[1]) Dieser Versuch wurde zufälligerweise mit einem anderen Präparat der

Die früher beobachtete Wirkung der *Th*-Emanation blieb jetzt aus. Dasselbe Ergebnis hatte eine weitere Versuchsreihe, die völlig der der Tabelle 27 entsprach, nur dass Uranylnitratlösung II statt Lösung I angewandt wurde.

Tabelle 28.

11 ccm Uranylnitratlösung II, 1 ccm Wasser, 20 mg Kohle. Schütteldauer 36 Stunden.

Untersuchte Lösung	Aktivität (E_2)	UX_1-Gehalt in der Lösung 10^{-12} Mol i. L.	UX_1-Menge an der Kohle 10^{-12} Mol pro g Kohle
Uranylnitratlösung — zum Vergleich —	5·9	0·54	3·75
Uranylnitratlösung in Flasche 2	5·75	0·53	3·75
„ „ „ 5	6·3	0·58	3·72
„ „ „ 8	6·2	0·57	3·73

Ganz bündig war schliesslich noch folgender Versuch. Die Anordnung war ganz die gleiche wie im Fall der Tabelle 27, nur befand sich in Flasche 7 statt des festen $Th(NO_3)_4$ 10 ccm einer Lösung von ThX, die etwa $^1/_2$ mg $RaBr_2$ der γ-Strahlung nach gleichwertig war; der Luftstrom wurde nur 90 Minuten lang durchgeleitet.

Das Ergebnis war das folgende:

Tabelle 29.

11 ccm Uranylnitratlösung I, 1 ccm Wasser, 20 mg Kohle. Schütteldauer 36 Stunden.

Untersuchte Lösung	Aktivität (E_1)	UX_1-Gehalt in der Lösung 10^{-12} Mol i. L.	UX_1-Menge an der Kohle 10^{-12} Mol pro g Kohle
Uranylnitratlösung — zum Vergleich —	27·2	1·20	3·35
Uranylnitratlösung in Flasche 2	33·4	1·47	3·19
„ „ „ 5	31·8	1·40	3·23
„ „ „ 8	30·6	1·35	3·26

Um zu beweisen, dass bei diesem Versuch reichlich *Th*-Emanation durch die Uranylnitratlösung gegangen war, wurde gleich nach Beendigung des Versuchs in Flasche 8 ein *Al*-Blech gerade dorthin gehängt, wo sich sonst Lösung befunden hätte; dann wurde unter denselben Bedingungen Luft durchgeleitet. Die Aktivität des Bleches betrug nach anderthalbstündigem Durchleiten 876 (bei Bedeckung mit Papier) bzw. 3725 (ohne Papier). Die Emanationsmengen, die im Versuch der Ta-

Merckschen Blutkohle angestellt, die etwas schwächer adsorbierte als das sonst benutzte Präparat.

belle 29 wirkten, sind jedenfalls sehr gross im Vergleich zu denen, die bei den nach Ritzel angestellten Versuchen in Frage kommen[1]).

Die Wirkung der *Th*-Emanation rührt also tatsächlich von $Th(NO_3)_4$-Stäubchen her, die vom Luftstrom oder vielleicht richtiger von der Emanation mitgenommen worden sind[2]). Diese Mitnahme von festen, radioaktiven Teilchen durch einen emanationshaltigen Luftstrom scheint schon mehrfach beobachtet worden zu sein.

Im Einklang mit dieser Auffassung steht übrigens noch die Tatsache, dass die Wirkung der Emanation nicht mit ihrem Verschwinden bzw. dem Verschwinden ihrer Zerfallsprodukte in der Lösung gleichfalls verschwindet. Bei dem Versuch der Tabelle 26 wurden die Lösungen 7 Tage stehen gelassen und dann von neuem die Messungen in völlig gleicher Weise angestellt. Das Ergebnis findet sich in der letzten Reihe der Tabelle 26. Die Aktivitäten haben sich so gut wie nicht geändert. So müsste es sein bei einer Wirkung des $Th(NO_3)_4$, nicht aber bei einer der *Th*-Emanation.

Zusammenfassung.

1. Es wurden die Versuche von Ritzel über die Verdrängung von Uran X_1 von der Blutkohle durch die Gegenwart von Thorium bestätigt. Die Wirkung tritt schon bei sehr kleinen Mengen ein; ein Gehalt von etwa 0·0004 Millimol $Th(NO_3)_4$ (gleich etwa 0·2 mg i. L.) erhöht die nach dem Schütteln mit Kohle in der Lösung verbleibende UX_1-Menge um ungefähr 20 %.

2. Die Wirkung ist aber nicht spezifisch für Thorium, auch nicht für Radioelemente, sondern findet sich bei einer grösseren Zahl von Stoffen: Zirkonsalzen, Benzoesäure, Strychninnitrat, basischen Farbstoffen u. a. m.

3. Zwischen dem $Th(NO_3)_4$ und den anderen Fremdstoffen stellten sich aber doch Unterschiede heraus, als ihre Adsorption durch Blutkohle untersucht wurde.

[1]) Man könnte sich darüber wundern, dass in Tabelle 29 die Lösung, die die *Th*-Zerfallsprodukte enthält, nicht merklich aktiver ist als die Vergleichslösungen. Es liegt dies wohl daran, dass die genannten Produkte von der Kohle auch aufgenommen werden. Denn dass sie nicht in der Lösung vorhanden waren, ging noch daraus hervor, dass sich die in Tabelle 29 gemessenen Aktivitäten nach mehreren Tagen so gut wie nicht geändert hatten.

[2]) Diese letztere Auffassung wird einem deshalb nahe gelegt, weil es doch auffallend ist, dass nach den Versuchen der Tabellen 26—29 vom $ZrOCl_2$ bzw. der Benzoesäure durch den Luftstrom anscheinend gar keine Stäubchen mitgenommen werden.

4. Die Adsorption von Benzoesäure, Strychninnitrat und Zirkonoxychlorid durch Blutkohle lässt sich mit Hilfe der Radioaktivität folgendermassen messen: man bestimmt die Endkonzentration in der Lösung dieser Stoffe auf Grund der verdrängenden Wirkung, die sie auf das UX_1 ausüben, wenn sie mit diesem zusammen von der Kohle aufgenommen werden.

5. Für die Benzoesäure und das $ZrOCl_2$ ergab sich auch auf diesem Wege in dem untersuchten Konzentrationsgebiet die gewöhnliche Adsorptionsisotherme; Strychninnitrat strebte einer Sättigung zu. In allen drei Fällen wurde ein von der Zeit unabhängiger Endzustand erreicht.

6. Als die Adsorption des $Th(NO_3)_4$ durch Blutkohle in dieser Weise gemessen werden sollte, ergab sich insofern ein auffallender Unterschied gegenüber dem Verhalten der eben erwähnten Stoffe, als die mit Hilfe der Aktivität bestimmten Endkonzentrationen im Laufe der Zeit sehr stark abzunehmen schienen. Diese Abnahme bestätigte sich nicht, als man die Endkonzentrationen an $Th(NO_3)_4$ mit dem Nephelometer auf Grund der Schwerlöslichkeit des Thoriumoxalats mass. Dieser Widerspruch klärte sich dahin auf, dass eine $Th(NO_3)_4$-Lösung, die mit Blutkohle geschüttelt worden ist, nachher in viel geringerem Betrag das UX_1 bei der gleichzeitigen Aufnahme von der Kohle zu verdrängen vermag.

7. Es entspricht dies der Beobachtung Ritzels, dass das UX_1 auch aus einer Uranylnitratlösung, die mit Kohle geschüttelt worden ist und in der das UX_1 neu herangewachsen ist, stärker aufgenommen wird als aus einer nicht vorbehandelten Lösung. Diese Angabe wurde bestätigt.

8. Die unter 6. und 7. aufgeführten Beobachtungen lassen sich am besten durch die Annahme erklären, dass in der Thorium- bzw. Uranylnitratlösung noch nicht festgestellte Fremdstoffe — wohl Radioelemente — vorhanden sind, die schon in kleiner Menge das UX_1 stark verdrängen und die beim Schütteln mit Kohle herausadsorbiert werden.

9. $Th(NO_3)_4$ unterscheidet sich auch dadurch von den anderen wirksamen Stoffen, dass es nicht bloss bei gleichzeitiger Adsorption das UX_1 zu verdrängen vermag, sondern auch dann, wenn es nachträglich zu einer Kohle zugegeben wird, die UX_1 aufgenommen hat. Die anderen Stoffe verdrängen nicht bei nachträglichem Zusatz.

10. Dieser Unterschied lässt sich am zweckmässigsten in der folgenden Weise deuten: nach den Beobachtungen von Ritzel wird das

UX_1 nicht bloss an der Oberfläche der Kohle verdichtet, sondern dringt auch in das Innere derselben; ein Gleiches kann man für den unbekannten, im $Th(NO_3)_4$ enthaltenen Fremdstoff und wohl auch für das Thorium selbst annehmen. Diese können daher auch das ins Innere gedrungene UX_1 beim nachträglichen Zusatz wieder herausdrängen, während die wesentlich nur an der Oberfläche verdichteten Stoffe (Benzoesäure usw.) hierzu nicht imstande sind.

11. Die unter 2., 3., 9. und 10. gemachten Erfahrungen lassen folgendes schliessen: die von Soddy geäusserte Ansicht, dass die Verdrängung des UX_1 durch das Th auf der Isotopie der beiden Stoffe beruhe, ist nicht zutreffend. Andererseits spricht die Tatsache, dass auch andere Stoffe das UX_1 verdrängen, nicht gegen die Isotopie von UX_1 und Th bzw. gegen die weitgehende chemische Gleichheit isotoper Elemente. Es bestehen tiefgreifende Unterschiede zwischen dem mit dem UX_1 isotopen Th und den anderen Fremdstoffen, und es liegt nichts vor, was mit der Forderung der Isotopie — gleiches Verhältnis von UX_1 zu Th in der Kohle wie in der Lösung — im Widerspruch stände. Dies Verhältnis konnte wegen der unter 6.—8. erwähnten Erscheinungen vorerst nicht festgestellt werden.

12. Die Adsorption des $Th(NO_3)_4$ durch Blutkohle wurde durch nephelometrische Bestimmung der Endkonzentration gemessen; der Exponent in der Adsorptionsisotherme war, wie bei der Aufnahme des UX_1 durch Kohle, sehr nahe gleich eins.

13. Die Verdrängung des UX_1 durch die anderen wirksamen Fremdstoffe beruht wohl wesentlich auf ihrer Adsorbierbarkeit, und zwar handelt es sich nicht bloss um eine Verdrängung durch die Adsorption, sondern auch darum, dass die Fremdstoffe in ähnlicher Weise das Eindringen des UX_1 in die Kohle verhindern, wie adsorbierte Stoffe ja auch die Kristallisation aus übersättigter Lösung zu hemmen vermögen.

14. Die von Ritzel beschriebene Verdrängung des UX_1 von der Kohle durch die Th-Emanation verschwindet, wenn man die Emanation vor dem Eintritt in die Lösung durch Watte filtriert. Es handelt sich also um die Wirkung von $Th(NO_3)_4$-Stäubchen, die von dem emanationshaltigen Luftstrom mitgerissen werden.

Diese Untersuchung wurde mit Unterstützung der Solvay-Stiftung ausgeführt, der wir hiermit vielmals danken möchten.

Braunschweig, Phys.-chem. Institut der Herzogl. Techn. Hochschule.

Bericht der Internationalen Atomgewichtskommission für 1916.

Obwohl die wissenschaftlichen Arbeiten durch den europäischen Krieg vielfach unterbrochen worden sind, ist doch eine ziemlich grosse Anzahl von Bestimmungen von Atomgewichten erschienen, seit der Bericht für 1915 abgeschlossen war. Es sind dies kurz die folgenden:

Kohlenstoff. Richards und Hoover[1]) neutralisierten Natriumkarbonat mit Bromwasserstoffsäure, welche gegen Silber normiert worden war. In dieser Weise wurde das Verhältnis des Karbonats zu Silber bestimmt. Mit $Ag = 107{\cdot}88$, $Br = 79{\cdot}916$ und $Na = 22{\cdot}995$, ergibt sich $C = 12{\cdot}005$.

Schwefel. Das Atomgewicht des Schwefels wurde gleichfalls durch Richards und Hoover[2]) bestimmt, welche das Verhältnis zwischen Natriumkarbonat und Sulfat massen. Mit den oben angegebenen Werten für Natrium und Kohlenstoff ergibt sich $S = 32{\cdot}060$.

Jod. Durch unmittelbare Analyse des Jodpentoxyds fand Guichard[3]) $I = 126{\cdot}92$.

Kupfer. Das elektrolytische Verhältnis zwischen Kupfer und Silber wurde von neuem durch Shrimpton[4]) gemessen. Mit $Ag = 107{\cdot}88$ ergibt sich als das Mittel von zehn Bestimmungen $Cu = 63{\cdot}563$.

Nickel. Oechsner de Coninck und Gerard[5]) fanden durch Reduktion von Nickeloxalat in Wasserstoff $Ni = 58{\cdot}57$. Einzelheiten sind nur in geringem Masse mitgeteilt.

Kadmium. Durch Elektrolyse des Kadmiumchlorids fanden Baxter und Hartmann[6]) $Cd = 112{\cdot}417$. Dieses bestätigt die früheren Untersuchungen von Baxter und seinen Mitarbeitern und gibt für Kadmium einen bedeutend höheren Wert, als er von Hulett gefunden wurde.

Quecksilber. Durch die Synthese des Quecksilberbromids fanden

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. **37,** 95.
[2]) Ebenda S. 108.
[3]) Compt. rend. **159,** 185.
[4]) Proc. Phys. Soc. London **26,** 292.
[5]) Compt. rend. **158,** 1345.
[6]) Journ. Amer. Chem. Soc. **37,** 113.

Baker und Watson[1]) $Hg = 200{\cdot}57$, wenn $Br = 79{\cdot}92$ angenommen wird. Dieser Wert kommt dem von Earley gefundenen nahe.

Blei. Durch die Analyse des Bleibromids fanden Baxter und Thorvaldsen[2]) $Pb = 207{\cdot}19$. Mit dem Chlorid erhielten Baxter und Grover[3]) den Wert 207·21. Diese Bestimmungen wurden mit normalem Blei aus sehr weit getrennten und verschiedenartigen Quellen gemacht und zeigen eine sehr grosse Übereinstimmung. Der Wert $Pb = 207{\cdot}20$ wird in die Tabelle der Atomgewichte angenommen.

Blei aus radioaktiven Stoffen ergab indessen Atomgewichte, welche von denen des gewöhnlichen Bleis abweichen. Für Blei aus Thorit fanden Soddy und Hyman[4]) Atomgewichte, welche sich zwischen 208·3 bis 208·5 bewegen. Maurice Curie[5]) untersuchte Blei aus Pechblende, Carnotit und Yttrotantalit und erhielt Werte von 206·36 bis 206·64. Blei aus Monazit und Zinkblende erwies sich als mehr normal.

Hönigschmid und Horowitz[6]) untersuchten Blei aus Pechblende, und fanden durch die Analyse des Chlorids $Pb = 206{\cdot}735$. Richards und Lembert[7]) machten sechs Reihen von Analysen von Bleichlorid, welches mit Blei aus Carnotit, Thorianit, Pechblende und Uraninit hergestellt worden war, und erhielten die mittleren Werte $Pb = 206{\cdot}59$, 206·81, 206·83, 206·57, 206·86 und 206·36. Diese Zahlen zeigen, dass wohl jede Reihe in sich selbst völlig übereinstimmt, dass das Radiumblei ein veränderliches Atomgewicht besitzt, und dass das einheitliche bestimmte Metall noch erst isoliert werden muss. Auch sind die Beziehungen zwischen dem Radiumblei oder den verschiedenen Arten Radiumblei und dem gewöhnlichen Blei noch unaufgeklärt.

Zink. Briscoe[8]) erhielt durch Analysen des Tetrachlorids $SnCl_4$, $Sn = 118{\cdot}70$, wenn $Ag = 107{\cdot}88$ und $Cl = 35{\cdot}457$ angenommen werden. Dieser neue Wert, welcher mit allen modernen Vorsichtsmassregeln bestimmt worden ist, wird in die Tabelle aufgenommen.

Tantal. Sears und Balke[9]) erhielten in einer vorläufigen Reihe von Bestimmungen des Verhältnisses zwischen Tantalpentachlorid und

[1]) Journ. Chem. Soc. **107**, 63.
[2]) Journ. Amer. Chem. Soc. **37**, 1021.
[3]) Ebenda S. 1027.
[4]) Journ. Chem. Soc. **105**, 1402.
[5]) Compt. rend. **158**, 1676.
[6]) Zeitschr. f. Elektrochem. **20**, 457.
[7]) Journ. Amer. Chem. Soc. **36**, 1329.
[8]) Journ. Chem. Soc. **107**, 63.
[9]) Journ. Amer. Chem. Soc. **37**, 839.

Silber Werte, welche sich für Tantal zwischen 180·90 und 182·14 bewegen. Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Praseodym. Baxter und Stewart[1]) fanden in einer langen Reihe übereinstimmender Analysen des Chlorids $PrCl_3$, $Pr = 140{\cdot}92$. Die abgerundete Zahl 140·9 soll angenommen werden.

Ytterbium. Blumenfeld und Urbain[2]) fanden in einer Reihe von Analysen des Sulfats $Yb_2(So_4)_3$, $8H_2O$, $Yb = 173{\cdot}54$. Diese Zahl kann auf 173·5 abgerundet werden.

Uranium. Hönigschmid[3]) fand durch Analysen des Tetrabromids $U = 238{\cdot}18$. Der Wert 238·2 kann als richtig angenommen werden.

Der internationale Kongress für angewandte Chemie hatte in seiner Zusammenkunft von 1912 einen Beschluss angenommen, in dem er sich für eine möglichst seltene Änderung der Atomgewichtstabelle aussprach. Entsprechend diesem Wunsche sind seitdem Änderungen nicht angebracht worden, doch gegenwärtig scheinen einige notwendig geworden zu sein. Sie beziehen sich auf *C*, *S*, *He*, *Sn*, *Pb*, *Ra*, *U*, *Yt*, *Pr*, *Lu* und *U*. Die Gründe für diese Änderungen, welche in allen Fällen nur klein sind, ergeben sich aus diesem Bericht und den drei vorangegangenen. Sie beruhen alle auf neuen Bestimmungen, welche unzweifelhaft als erheblich besser den alten gegenüber erscheinen.

Gezeichnet

F. W. Clarke. W. Ostwald[4]). P. E. Thorpe.

[1]) Ebenda **37**, 516.

[2]) Compt. rend. **159**, 325.

[3]) Zeitschr. f. Elektrochemie **20**, 452.

[4]) Der Berichterstatter kann nicht umhin, seine Genugtuung darüber auszudrücken, dass es trotz des gegenwärtigen europäischen Krieges gelungen ist, die internationale Arbeit der Atomgewichtskommission aufrecht zu erhalten. Der hauptsächliche Dank hierfür gebührt dem Präsidenten F. W. Clarke, der auf die Bitte des Unterzeichneten die Vermittlung des Verkehrs zwischen den Mitgliedern der Kommission besorgte, welche nicht wie sonst sich unmittelbar in Beziehung setzen konnten. Dass von den Unterschriften die des französischen Mitgliedes fehlt, liegt daran, dass dieser in seinem gegenwärtigen aktiven Militärverhältnis nicht berechtigt ist, seinen Namen unter internationale Kundgebungen zu setzen. Dem Präsidenten gegenüber hat er seine Zustimmung zu dem Bericht ausgesprochen.

W. Ostwald.

Internationale Atomgewichte 1916.

Ag	Silber	107·88	*N*	Stickstoff	14·01
Al	Aluminium	27·1	*Na*	Natrium	23·00
Ar	Argon	39·88	*Nb*	Niobium	93·5
As	Arsen	74·96	*Nd*	Neodym	144·3
Au	Gold	197·2	*Ne*	Neon	20·2
B	Bor	11·0	*Ni*	Nickel	58·68
Ba	Baryum	137·37	*Nt*	Niton	222·4
Be	Beryllium	9·1	*O*	Sauerstoff	16·00
Bi	Wismut	208·0	*Os*	Osmium	190·9
Br	Brom	79·92	*P*	Phosphor	31·04
C	Kohlenstoff	12·005	*Pb*	Blei	207·20
Ca	Calcium	40·07	*Pd*	Palladium	106·7
Cd	Cadmium	112·40	*Pr*	Praseodym	140·9
Ce	Cerium	140·25	*Pt*	Platin	195·2
Cl	Chlor	35·46	*Ra*	Radium	226·0
Co	Kobalt	58·97	*Rb*	Rubidium	85·45
Cr	Chrom	52·0	*Rh*	Rhodium	102·9
Cs	Cäsium	132·81	*Ru*	Ruthenium	101·7
Cu	Kupfer	63·57	*S*	Schwefel	32·06
Dy	Dysprosium	162·5	*Sb*	Antimon	120·2
Er	Erbium	167·7	*Sc*	Scandium	44·1
Eu	Europium	152·0	*Se*	Selen	79·2
F	Fluor	19·0	*Si*	Silicium	28·3
Fe	Eisen	55·84	*Sm*	Samarium	150·4
Ga	Gallium	69·9	*Sn*	Zinn	118·7
Gd	Gadolinium	157·3	*Sr*	Strontium	87·63
Ge	Germanium	72·5	*Ta*	Tantal	181·5
H	Wasserstoff	1·008	*Tb*	Terbium	159·2
He	Helium	4·00	*Te*	Tellur	127·5
Hg	Quecksilber	200·6	*Th*	Thor	232·4
Ho	Holmium	163·5	*Ti*	Titan	48·1
In	Indium	114·8	*Tl*	Thallium	204·0
Ir	Iridium	193·1	*Tu*	Thulium	168·5
J	Jod	126·92	*U*	Uran	238·2
K	Kalium	39·10	*V*	Vanadium	51·0
Kr	Krypton	82·92	*W*	Wolfram	184·0
La	Lanthan	139·0	*X*	Xenon	130·2
Li	Lithium	6·94	*Y*	Yttrium	88·7
Lu	Lutetium	175·00	*Yb*	Ytterbium	173·5
Mg	Magnesium	24·32	*Zn*	Zink	65·37
Mn	Mangan	54·93	*Zr*	Zirkonium	90·6
Mo	Molybdän	96·0			

Der Gefrierpunkt
des Benzols als Fixpunkt in der Thermometrie.

Von

Julius Meyer.

(Eingegangen den 16. 8. 15.)

Vor einiger Zeit ist von Th. W. Richards und J. W. Shipley[1]) der Gefrierpunkt des reinen Benzols als Fixpunkt zur Kalibrierung von Beckmannthermometern vorgeschlagen worden. Als Gefriertemperatur des sorgfältig gereinigten Benzols wird von ihnen $5{\cdot}483 \pm 0{\cdot}002^{\circ}$, bezogen auf die internationale H_2-Skala, angegeben. Es scheint mir nun, dass bei der Bestimmung des Gefrierpunktes des Benzols trotz der mit grosser Sorgfalt vorgenommenen Reinigung desselben eine Fehlerquelle nicht genügend berücksichtigt worden ist, durch die der Gefrierpunkt eine gewisse Unsicherheit erhält und seine Brauchbarkeit als Fixpunkt vielleicht etwas gemindert wird. Die von Richards und Shipley benutzten Reinigungsmethoden scheinen mir nicht zu genügen, um ein völlig luft- und gasfreies Produkt oder ein Benzol von bestimmtem und für diese Zwecke genügend definiertem Luft- und Gasgehalt zu erzielen. Durch das Schütteln und Destillieren wird die Flüssigkeit mit Luft gesättigt. Dann wird durch die Behandlung mit Natrium ein Teil des Sauerstoffs wieder verbraucht, und schliesslich löst sich in dem Benzol noch etwas Wasserstoff auf, der durch die Einwirkung des Natriums auf die von den vorhergehenden Operationen noch vorhandene Feuchtigkeit entstanden ist. Das so gereinigte Benzol hat also ein undefiniertes Gasgemisch aufgelöst.

Dass ein solcher Gasgehalt den Erstarrungspunkt der Flüssigkeiten beeinflussen kann, ist schon wiederholt beobachtet worden. So haben Garelli und Falciola[2]) schon vor längerer Zeit die Erniedrigung des Gefrierpunktes von Flüssigkeiten durch gelöste Gase zur Bestimmung der Menge des gelösten Gases benutzt. Dass ferner der Einfluss des gelösten Gases auf den Erstarrungspunkt unter Umständen recht er-

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. **31**, 1, 1825 (1914); Chem. Zentralblatt **1915**, I, 823.

[2]) Atti R. Accad. Lincei Roma [1] **13**, 110 (1904); Prytz u. Holst, Wied. Ann. **51**, 130 (1895).

heblich werden kann, ist gerade beim Benzol von mir selbst[1]) gezeigt worden. „Eine grössere Menge reinen, kristallisierten Benzols schmolz bei 5·46°. Das Thermometer befand sich in der Masse und diente als Rührer. Die verflüssigte Substanz wurde darauf kurz geschüttelt, um etwas Luft darin aufzulösen. Der Erstarrungspunkt dieser Lösung lag im Beckmannschen kryoskopischen Apparate bei 5·38°, wobei die Temperatur des Kältebades auf ungefähr 5° gehalten wurde. Nach nochmaligem Schütteln mit Luft lag der Schmelzpunkt bei 5·32°. Diese Schmelzpunktserniedrigung entspricht einem Gehalte von 0·082 g oder 63·5 ccm Luft in 100 ccm Benzol. Wie man sieht, können in diesen Flüssigkeiten also recht erhebliche Mengen Gas gelöst sein, so dass der Unterschied zwischen Schmelz- und Erstarrungspunkt allein durch diese Fehlerquelle 0·1° und mehr werden kann."

Wie gross nun der Gasgehalt des nach Richards und Shipley gereinigten Benzols und wie gross damit der bei der Bestimmung des Erstarrungspunktes auftretende Fehler ist, lässt sich natürlich ohne genaue Nachprüfung nicht sagen. Aber ich zweifele nicht, dass er grösser als 0·002° sein dürfte. Auf jeden Fall steht aber diese Fehlerquelle vorläufig der Anwendbarkeit des Benzols als thermometrische Fixpunktsubstanz in der beabsichtigten Weise entgegen. Auf dieselbe Fehlerquelle stösst man bekanntlich auch bei der Bestimmung des Gefrierpunktes des Wassers. Auch das Wasser enthält wechselnde Mengen von Luft und gelegentlich auch von anderen Gasen und besitzt daher einen in kleinen Grenzen veränderlichen Gefrierpunkt. Und auch aus diesem Grunde geht man bei der Festlegung des Eispunktes des Wassers nicht vom flüssigen Wasser aus, sondern vom Eis. Diese Unsicherheiten beim Wasser und beim Benzol dürften demnach der Verwendung dieser Stoffe in der von Richards und Shipley vorgeschlagenen Form zur Bestimmung der Fixpunkte von Thermometern entgegenstehen.

Gegen die Benutzung des erstarrten Benzols und die Anwendung seines Schmelzpunktes dürften aber ebensowenig wie beim Eis irgend welche Bedenken vorhanden sein. Es wird sich daher empfehlen, anstatt der flüssigen Stoffe das sorgfältig gereinigte und erstarrte Benzol in ähnlicher Weise wie das reine Eis zur Bestimmung der thermometrischen Fixpunkte zu verwenden.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 72, 238 (1910).

Zwischen Narew und Bug, 9. August 1915.

Die Anwendung der Theorie der Allotropie auf die elektromotorischen Gleichgewichte. II.

Die Passivität des Eisens[1].

Von

A. Smits und A. H. W. Aten.

(Mit 6 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 13. 7. 15.)

1. Einleitung.

Keir[2]) war der erste, der, nachdem Bergman[3]) einige Versuche auf diesem Gebiete beschrieben hatte, im Jahre 1790 beobachtete, dass Eisen, welches in starke Salpetersäure getaucht wurde, das etwas Silbernitrat enthält, in einen Zustand gelangt, in welchem das Eisen nicht im Stande ist, Silber niederzuschlagen. Dieser Zustand kann durch Kratzen, oder durch Berührung mit einem Stücke gewöhnlichen Eisens wieder beseitigt werden.

Diese merkwürdige Erscheinung fand anfangs wenig Beachtung, und wurde wieder vergessen, bis dieselbe 37 Jahre später, im Jahre 1827, von Wetzlar[4]) neu entdeckt wurde. Eine eingehende Untersuchung der Erscheinung wurde jedoch erst im Jahre 1836 ausgeführt, und zwar nahezu zu gleicher Zeit von Faraday[5]) und von Schönbein[6]). Letzterer führte den weniger glücklichen Namen „Passivität" ein, welches Wort von allen späteren Forschern beibehalten wurde. Seitdem ist die Erscheinung der Passivität von einer grossen Anzahl Chemikern und Physikern untersucht worden; es sind eine Anzahl Theorien aufgestellt worden, von denen jedoch keine das Entstehen und die Eigenschaften

---

[1]) Diese Abhandlung gibt den Inhalt, in zum Teil abgekürzter, zum Teil erweiterter Form, eines Vortrages, den der erste von uns im April 1915 für das Nederlandsch Natuur-en geneeskundig Congres te Amsterdam gehalten hat.

[2]) Phil. Trans. **80**, 374 (1790).

[3]) Dissert. de Phlog. Quantitate in Metallis.

[4]) Schweiggers Journ. f. Chemie und Physik. **49**, 470 (1827); **56**, 38, 129 (1827).

[5]) Phil. Mag. **9**, 61 (1836).

[6]) Pogg. Ann. **37**, 390, 590 (1836).

des passiven Zustandes von einem einzigen Gesichtspunkte aus erklären konnte, und keine dieser Theorien ist denn auch bis jetzt allgemein angenommen worden.

2. Das Entstehen der Passivität durch chemische Wirkungen. Aufhebung der Passivität.

Betrachten wir nun das Eigentümliche der Passivität etwas näher: Wenn man ein Stück blankes Eisen an einem Platindraht in eine Lösung von Kupfersulfat taucht, so geht das unedle Eisen in Lösung, und Kupfer schlägt sich auf das Eisen nieder. Wiederholt man diesen Versuch in einer anderen Weise, nämlich so, dass man zunächst das Eisen in starke Salpetersäure taucht und dann in Kupfersulfat, so schlägt sich kein Kupfer nieder. Jetzt ist die Oberfläche des Eisens, wie Schönbein es ausdrückte, passiv geworden, das Eisen ist edler geworden als Kupfer, und sogar, wie sich aus dem Versuche von Keir ergibt, edler als Silber. Dieser Zustand ist stark metastabil, und man kann denselben leicht, durch Schlagen, Biegen oder Kratzen in den stabilen, aktiven Zustand überführen. Man sieht dabei, dass die Aktivität anfangs an der Stelle auftritt, welche gekratzt wurde, und sich nachher schnell über die ganze Eisenplatte ausdehnt.

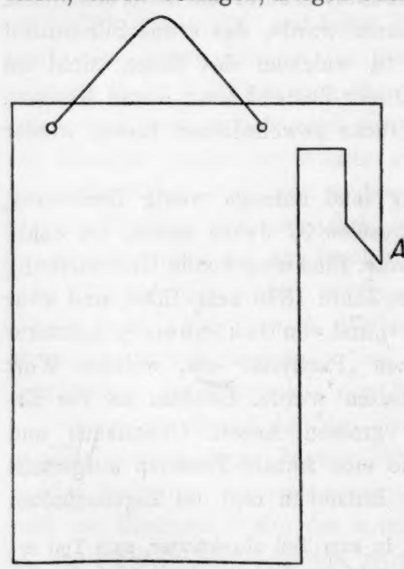


Fig. 1.

Nicht nur durch mechanische Erschütterungen, sondern auch durch Erwärmen kann der passive Zustand beseitigt werden. Passiviert man ein Eisenblech in Salpetersäure, und taucht dann dasselbe ganz kurze Zeit in Wasser von $\pm 70^0$, so schlägt sich in Kupfersulfatlösung sofort das Kupfer auf das Eisen nieder.

Auch durch chemische Mittel lässt sich passives Eisen aktivieren. Hierzu gehört in erster Linie die Berührung mit Lösungen, welche Halogenionen enthalten. Die Wirkung der Chlorionen lässt sich folgenderweise demonstrieren.

Man passiviert ein Eisenblech von nebenstehender Form in Salpetersäure, und bringt dasselbe in Kupfersulfatlösung. Es scheidet sich kein Kupfer aus. Sobald man aber die Spitze A in eine Lösung von Kalium-

chlorid taucht, sieht man von hier aus die Platte sich mit Kupfer überziehen. Dass es die Chlorionen sind, die aktivierend wirken, geht daraus hervor, dass das wenig ionisierte $HgCl_2$ die aktivierende Wirkung nicht zeigt.

Auch Wasserstoff aktiviert Eisen, wovon weiter unten noch die Rede sein wird.

Wir können nun aus obigem folgenden Schluss ziehen:

Eisen wird passiv, wenn es sich in einer Flüssigkeit befindet, welche das Eisen angreift (jedoch ohne Wasserstoffentwicklung, weil diese das Eisen aktiviert). Die Passivität lässt sich durch verschiedene Mittel, Erschütterungen, Erwärmung, chemische Wirkungen, wieder aufheben.

3. Passivierung durch anodische Polarisation.

Betrachten wir ein Metall, das in eine Lösung seines Salzes getaucht ist, so wird, bei nicht zu hoher Metallionenkonzentration in der Flüssigkeit, das Metall Ionen in die Lösung senden. Diese erhält dadurch einen Überschuss an positiven Metallionen, während das Metall einen Überschuss an negativen Elektronen zurückhält. Der hierdurch entstehende Potentialunterschied verhindert das weitere in Lösung gehen der Metallionen. Es besteht also ein elektromotorisches Gleichgewicht, bei welchem der Potentialunterschied zwischen Metall und Flüssigkeit für eine bestimmte Temperatur, Druck und gegebene Ionenkonzentration einen konstanten Wert hat. Wenn man nun dem Metalle Elektronen entzieht, indem man dasselbe zu Anode macht, so wird dadurch das elektromotorische Gleichgewicht zerstört, denn das Metall wird durch Entziehung von Elektronen weniger negativ.

Durch diesen Umstand wird der Potentialunterschied zwischen Metall und Flüssigkeit zu gering, und dasselbe kann dadurch wieder auf seinen richtigen Wert gebracht werden, dass Metallionen wieder in Lösung gehen. Es leuchtet ein, dass man in diesem Gedankengang zu dem Schluss kommen würde, dass abgesehen von Konzentrationsänderungen in der Flüssigkeit *eine Änderung des Potentialunterschiedes beim anodischen Lösen des Metalles nur dann auftreten wird, wenn die Geschwindigkeit, mit welcher die Ionen in Lösung gehen, keinen Schritt zu halten vermag mit der Geschwindigkeit, mit welcher die Elektronen abgeführt werden.* Es wird dann das Metall der Flüssigkeit gegenüber weniger negativ werden. Es tritt in diesem Falle also eine abnormale Polarisation auf; wenn dieselbe einen sehr grossen Wert hat, so kann ein anderer Vorgang, z. B. Entladung von Anionen möglich werden, und neben dem ursprünglichen Vorgang stattfinden.

Unsere Untersuchungen auf diesem Gebiete haben aber zu dem Resultat geführt, dass, obwohl die Möglichkeit des Auftretens einer Polarisation durch oben genannten Umstand erkannt werden muss, wir heute schon mit Bestimmtheit behaupten können, dass die Passivität nicht durch die hier betrachteten physikalischen Hemmungserscheinungen verursacht wird.

Misst man in der bekannten Weise mittels einer Lugginschen Kapillare und Normalelektrode das Potential einer polarisierten Elektrode, so findet man, beim Silber in Silbernitrat, dass das anodische Potential sehr wenig von dem Gleichgewichtspotential verschieden ist, und dass dasselbe unbedeutend mit der angewandten Stromstärke wächst, wie Fig. 2 zeigt. Die Abweichungen vom Gleichgewichtspotential können zum Teil auf Konzentrationserhöhung der Metalle an der Anode zurückgeführt werden, zum Teil auch darauf, dass die Kapillare nicht genau

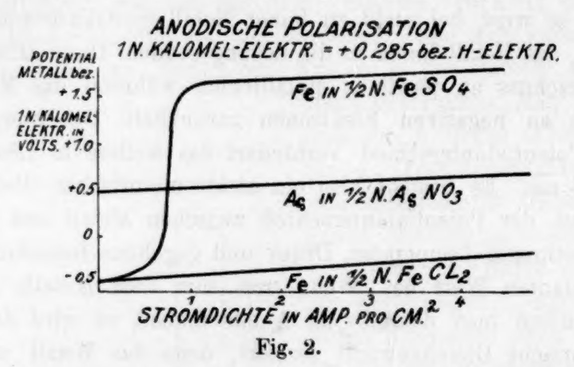


Fig. 2.

an der Elektrode anschliesst. Es ist also kein Grund vorhanden, dem Silber beim anodisch in Lösung gehen eine abnormale Polarisation zuzuschreiben. Das gleiche gilt für Eisen in Lösungen von Ferrochloriden, auch hier findet man nur geringe Abweichungen vom Gleichgewichtspotential, wie die Kurve in Fig. 2 zeigt. Es ergibt sich hieraus, dass Silber in Silbernitrat und Eisen in Ferrochlorid ihre Ionen in Lösung senden, mit einer Geschwindigkeit, welche ebenso gross ist als die Geschwindigkeit, mit welcher die Elektronen entzogen werden.

Ganz anders verhält sich Eisen in Ferrosulfat bei anodischer Polarisation. Schon bei geringer Stromdichte steigt das Potential verhältnismässig stark an, das Metall geht dabei glatt in Lösung unter Hinterlassung des im Eisen anwesenden Kohlenstoffs, wie dies auch beim Lösen in Ferrochlorid stattfand.

Bei einer Stromdichte von etwa 0·4 Amp/qcm beginnt das Potential, sich stärker mit der Stromdichte zu ändern, und steigt bald zu

einem Werte, der dem Abscheidungspotential von Sauerstoff aus einer neutralen Lösung gleich ist. Es tritt hier Sauerstoffentwicklung auf, der Kohlenstoff verschwindet und das Eisen wird spiegelblank. Von hier ab nimmt das Potential nur wenig mit der Stromdichte zu, entsprechend dem Potentialzuwachs für Sauerstoffentwicklung bei Erhöhung der Stromdichte.

Solange das Eisen einen unedlen Potentialsprung zeigt, ist es aktiv, und geht es schnell in Lösung, sobald aber das Potential zu dem obengenannten hohen Wert ansteigt, und das Eisen fast ebenso edel geworden ist als Platin, ist das Eisen passiv, und dasselbe geht nur zu einem geringen Betrage in Lösung. Es zeigt sich, dass in diesem Zustande die Abscheidung des Sauerstoffes leichter vor sich geht als das in Lösung senden von Eisenionen.

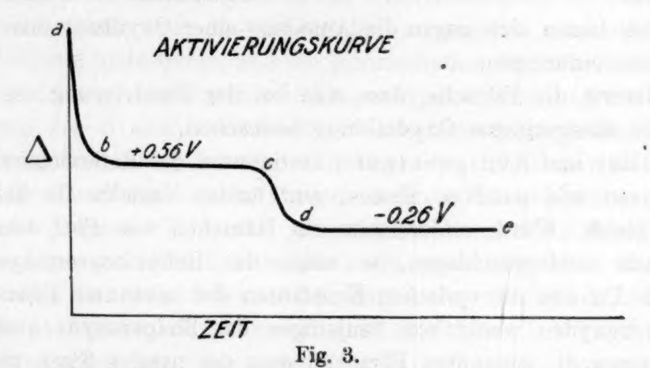


Fig. 3.

Das eigentümliche Verhalten des Eisens tritt ebensowohl zutage, wenn wir die Erscheinungen, nach Unterbrechung des polarisierenden Stromes, beim Eisen und Silber miteinander vergleichen.

Beim Silber sinkt das Potential nach Unterbrechung sofort auf den ursprünglichen Wert, auch für Eisen in Ferrochlorid trifft dies zu, bei Eisen in Ferrosulfat beobachtete man jedoch eine andere Erscheinung. Hier findet man, wie die Kurve in Fig. 3 zeigt, nach Stromunterbrechung eine ziemlich hohe Polarisation, die anfangs schnell abnimmt, dann kurze Zeit konstant bleibt, und schliesslich wieder schnell sinkt.

4. Hypothesen zur Erklärung der Passivität.

Es hat von den Zeiten Faradays an nicht an Versuchen zur Erklärung der Passivität gefehlt. Faraday meinte, dass die Oberfläche des passiven Eisens oxydiert sei, oder dass das Eisen den Sauerstoff in einer oder andrer Weise gebunden enthält. Letzteres drückte Faraday aus als „Not an actual oxidation, but a relation". In der jetzigen

Sprache würde dies heissen: das Eisen ist oberflächig oxydiert, oder es hat sich eine feste Lösung von Sauerstoff in Eisen gebildet. Wenn man annimmt, dass das Eisen tatsächlich mit einem Oxyd bedeckt ist, welches das Eisen von der Flüssigkeit abschliesst, so lässt sich dadurch die Tatsache, dass das Eisen nicht in Lösung geht, sehr einfach erklären. Weil nun am passiven Eisen bei anodischer Polarisation Sauerstoffentwicklung eintreten kann, so muss man annehmen, dass das Oxyd Elektronenleitung zeigt. Da weiter das passive Eisen ein höheres Potential zeigt als das aktive, muss man annehmen, dass das gebildete Oxyd nicht ein Oxyd des zweiwertigen Eisens ist, denn dann würde sich das Potential nicht ändern, sondern ein höheres Oxyd. Das passivierte Eisen würde sich demnach verhalten wie eine mit PbO_2 überzogene Bleiplatte.

Doch lassen sich gegen die Annahme einer Oxydhaut manche Beschwerden einbringen.

Allererst die Tatsache, dass man bei der Passivierung des Eisens nicht die allergeringste Oxydbildung beobachtet.

Müller und Königsberger[1]) bestimmten das Reflexionsvermögen des aktiven und passiven Eisens, und fanden dasselbe für beide Zustände gleich. Würde andererseits ein Häutchen von PbO_2 von $0 \cdot 8\, \mu\mu$ auf Platin niedergeschlagen, so nahm das Reflexionsvermögen sehr stark ab. Da nun die optischen Konstanten der bekannten Eisenoxyden und -hydroxyden wenig von denjenigen des Bleiperoxyds abweichen, so schliessen die genannten Forscher, dass das passive Eisen nicht mit einer Oxydhaut bedeckt ist.

Will man dennoch die Existenz einer Oxydschicht annehmen, so muss man derselben ganz besondere Eigenschaften zuschreiben. Das Häutchen soll durch Erwärmen in heissem Wasser zerstört, oder jedenfalls zerrissen werden, denn durch Eintauchen in heisses Wasser wird das Eisen aktiv. **Insbesondere ist es schwierig einzusehen, wie bei Berührung mit Chlorionen, und im allgemeinen mit Halogenionen das Häutchen zerrissen werden kann.**

Es wurde oben gezeigt, dass das hypothetische Oxydhäutchen, wenn es bestünde, mit Bleiperoxyd vergleichbar sein sollte. Nun sind aber die Umstände, unter welchen sich Bleiperoxyd bildet, ganz andere, als die, welche zur Passivierung des Eisens führen. So bildet sich Bleiperoxyd nicht aus Blei in starker Salpetersäure, auch nicht wenn Blei in einer Lösung anodisch polarisiert wird, in welche das Blei sich als Plumbosalz merklich lösen kann. Dagegen wird Eisen in Ferrosulfat

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie 13, 659 (1907), 15, 742 (1909).

oder Nitrat leicht passiviert. Bleiperoxyd scheidet sich auf eine Platinanode aus einer Lösung von Plumboionen ab, während die Bildung eines höheren Eisenoxyds auf einer Platinanode in Ferrosulfat und dergl. nicht beobachtet wird.

Die Annahme eines Oxydhäutchens wird man also aus obengenannten Gründen verwerfen müssen. Dabei kommt noch dieses; wenn man ein Oxydhäutchen annimmt, lassen sich zwar einige Eigenschaften des passivierten Eisens erklären, aber die primäre Erscheinung der Passivität, d. h. der Anstieg des Potentialsprunges Eisen-Elektrolyt bei ziemlich kleiner Stromdichte, so dass schliesslich die Abscheidungsspannung des Sauerstoffs erreicht wird, diese ist damit nicht erklärt. Le Blanc[1]) nimmt an, dass eine besondere Art von Konzentrationspolarisation unter Umständen recht hohe Beträge erreichen kann, wenn die vom Metalle ausgesandten anhydrischen Ionen sich langsam hydratieren, und die Konzentration der anhydrischen Ionen in der Lösung bei Gleichgewicht gering ist. Dies mag für die Versuche von Le Blanc, wobei die Polarisation nach Bruchteilen einer Sekunde beobachtet wurde, zutreffen, bei der Passivität des Eisens, wo die abnormale Polarisation sich mehrere Minuten beobachten lässt, spielt die langsame Hydration gewiss keine Rolle. Und die Tatsache, dass eine passive Eisenelektrode passiv bleiben kann, wenn dieselbe in eine frische Lösung gebracht wird, zeigt, dass die Passivität nicht eine Eigenschaft der Lösung sondern der Elektrode ist.

Das Experiment zeigt, dass bei ziemlich kleiner Stromdichte ein Potentialanstieg stattfindet. Bei diesem Ansteigen des Potentials nimmt die Sauerstoffbeladung des Eisens, die anfangs ganz gering war, zu, und es kann dieselbe so stark werden, dass Sauerstoff zur Entwicklung kommt. Dabei ist es dann auch möglich, dass sich ein Oxyd bildet.

Der Potentialanstieg ist also die primäre Erscheinung der Passivität, die Sauerstoffbeladung und die eventuelle Oxydbildung sind sekundäre Erscheinungen. Man kann mit anderen Worten eine eventuelle Oxydbildung nicht als Ursache, sondern nur als eine Folge der Passivität betrachten.

Es erhebt sich nur die Frage: Wodurch wird der genannte Potentialanstieg bedingt.

Man kann annehmen, dass im Eisen stets eine genügende Menge Eisenionen vorhanden sind, dass aber der Übergang der Ionen aus dem

[1]) Die elektromotorischen Kräfte der Polarisation. Abh. Bunsenges. Nr. 3. (1910).

Metalle in die Lösung ein Vorgang ist, der unter Umständen stark verzögert werden kann. Dies ist der Standpunkt von Grave[1]) und Rathert[2]).

Nach diesen Forschern gehen die Ionen im reinen Eisen sehr schwer in Lösung, das *heterogene* Gleichgewicht $Fe^{\cdot\cdot}_{Metall} \rightleftarrows Fe^{\cdot\cdot}_{Lösung}$ stellt sich nach ihnen langsam ein, wenn nicht ein Katalysator anwesend ist, die beschleunigend wirkt. Dieser Katalysator soll der im Eisen gelöste Wasserstoff sein, so dass Eisen, das Wasserstoff enthält, aktiv ist, Eisen, dass den Wasserstoff verloren hat, passiv.

Zweitens kann man annehmen, dass beim Eisen das heterogene Gleichgewicht $Fe^{\cdot\cdot}_{Metall} \rightleftarrows Fe^{\cdot\cdot}_{Lösung}$ sich mit grosser Geschwindigkeit herstellt, dass aber das Eisen komplex ist, und unter Umständen ein Mangel an $Fe^{\cdot\cdot}$-Ionen entsteht, wodurch die Eisenoberfläche eine Änderung erfährt, welche einen Anstieg des Potentialsprunges mit sich führt. Es müssen nämlich, wenn das Eisen bei anodischer Polarisation in Lösung geht, im Metalle fortwährend neue $Fe^{\cdot\cdot}$-Ionen gebildet werden. Geht diese Bildung zu langsam, so verschiebt sich das elektromotorische Gleichgewicht infolge der Änderung der Oberfläche nach der Seite der edleren Potentiale.

Diese Anschauung hat der erste von uns im Anschluss an seine Theorie der Allotropie[3]) entwickelt. Wir werden jetzt zeigen, zu welchem Bild der Passivitätserscheinung diese Auffassung führt.

5. Die Passivitätserscheinungen vom Standpunkte der Theorie der Allotropie.

Die Theorie der Allotropie, welche der erste von uns in den letzten Jahren entwickelt hat, geht von der Annahme aus, dass alle Phasen eines allotropen Körpers komplex sind, d. h. aus verschiedenen Molekül- (oder Ionen-)Arten aufgebaut sind.

Bei der Anwendung dieser Betrachtungen auf elektromotorische Gleichgewichte[4]) ist darauf hingewiesen worden, dass man annehmen kann, dass in einem Metalle neben neutralen Atomen und Elektronen, Ionen verschiedener Wertigkeit vorhanden sind, z. B. $M^{\cdot\cdot}$ und $M^{\cdot\cdot\cdot}$, welche miteinander im Gleichgewicht sein können.

Weil das Metall als Ganzes elektrisch neutral ist, also eine Menge

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **77**, 513 (1911).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **86**, 567 (1914).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **88**, 743 (1914).

[4]) Loc. cit.

freier Elektronen enthalten muss, die der Ladung der Metallionen äquivalent ist, so kann das Gleichgewicht der Metallionen durch

$$M^{\cdot\cdot} + 2\Theta \rightleftarrows M^{\cdot\cdot\cdot} + 3\Theta \qquad (1)$$ [1]

dargestellt werden.

Ausserdem bestehen die folgenden Gleichgewichte

$$M \rightleftarrows M^{\cdot\cdot} + 2\Theta \qquad (2)$$

und

$$M \rightleftarrows M^{\cdot\cdot\cdot} + 3\Theta, \qquad (3)$$

welche aber ausser Betracht gelassen werden können, weil dieselben für das *elektromotorische* Gleichgewicht keine Bedeutung haben. Es wäre auch möglich, dass die verschiedenen Metallionen sich nur durch ihre Grösse unterscheiden, während die Ladung pro Atom die gleiche ist, z. B.

$$2(M^{\cdot\cdot} + 2\Theta) \rightleftarrows (M_2^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + 4\Theta). \qquad (4)$$

Als dritte Möglichkeit wäre eine Kombination des ersten und zweiten Falles zu nennen.

Bei unseren allgemeinen Entwicklungen werden wir die Ionen mit α- und β-Ionen bezeichnen. Beim Eisen ist es naheliegend, die beiden Ionen als Ferro- und Ferriionen zu betrachten.

Es lässt sich nun leicht zeigen, dass das Auftreten dei Passivität des Eisens, sowohl durch anodisches Auflösen als durch Einwirkung von Salpetersäure, sowie der Übergang des passiven Zustandes in den aktiven, als auch die abnormale kathodische Polarisation des Eisens sich aus einem und demselben Gesichtspunkt erklären lassen, wenn man annimmt, dass das Metall komplex ist.

Wenn man nämlich annimmt, dass im Eisen neben neutralen Atomen und freien Elektronen zwei Eisenionen anwesend sind, α und β, die miteinander im Gleichgewicht sein können, und von welchen α das unedle, β das edle Ion ist, so kommt das Auftreten der Passivität darauf hinaus, dass das innerliche Gleichgewicht zwischen α und β gestört wird, in dem Sinne, dass das passive Metall oberflächlich einen Mangel an α und einen Überschuss an β hat. Diejenigen Substanzen, welche

[1] Es ist sehr gut möglich, dass bei dem Übergang von $M^{\cdot\cdot}$- zu $M^{\cdot\cdot\cdot}$-Ionen das ungeladene Atom mit reagiert, wie folgende Gleichung aussagt:

$$2(M^{\cdot\cdot\cdot} + 3\Theta) + M \rightleftarrows 3(M^{\cdot\cdot} + 2\Theta). \qquad (1a)$$

Für unsere Beobachtungen macht dies aber keinen Unterschied, weil der Potentialsprung nur von den elektrisch geladenen Atomen beherrscht wird.

Der einzige Unterschied zwischen (1) und (1a) ist darin gelegen, dass (1) eine Änderung der Anzahl der freien Elektronen mit sich führt, welches aber nicht der Fall ist bei (1a).

die Fähigkeit haben, dem Auftreten der Passivität vorzubeugen oder den passiven Zustand in den aktiven überzuführen, sind dann als Katalysatoren zu betrachten, welche die Störung des innerlichen Gleichgewichtes aufheben können.

Denken wir uns den Fall, dass wir zwei „Eisen"-Elektroden haben, von denen die eine nur α-Ionen enthält, die andere nur β-Ionen. Taucht man die erstere Elektrode in eine Lösung, welche nur α-Ionen enthält, z. B. in eine Konzentration $1\,n$, so wird diese Elektrode gegenüber der Flüssigkeit, bei einer bestimmten Temperatur und Druck, einen bestimmten Potentialsprung zeigen, welcher, weil die Elektrode aus einem unedlen Metalle besteht, einen negativen Wert haben wird.

Taucht man dagegen die β-Elektrode in eine Flüssigkeit, welche nur β-Ionen enthält, gleichfalls in der Konzentration $1\,n$, so hat auch diese Elektrode gegenüber der Flüssigkeit ein bestimmtes Potential. Im Gegensatz zu der α-Elektrode wird dieses Potential aber hier einen edlen, positiven Wert haben.

Das elektromotorische Verhalten des Eisens wird nun verschieden sein, je nachdem die beiden Ionen sich ineinander transformieren können oder nicht.

6. Die Ionen α und β verhalten sich als wirkliche Komponenten.

Betrachten wir zunächst den Fall, dass α und β sich nicht ineinander transformieren, also unabhängige Komponenten sind. Wir können dann fragen, wie der Potentialunterschied des Metalles als Funktion von dessen Zusammensetzung gegen eine Lösung ist, die normal an den Ionen $\alpha + \beta$ ist. Nehmen wir den einfachsten Fall, dass die Metalle α und β eine stetige Reihe von Mischkristallen bilden, so können wir die Potentialunterschiede Δ mit Hilfe der Figur 4 angeben.

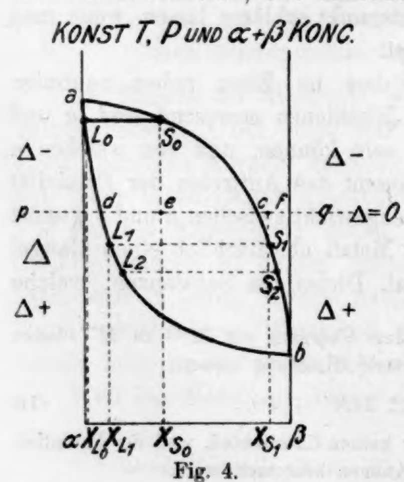


Fig. 4.

Diese Δ, x-Figur gibt an, dass eine Mischkristallphase der Zusammensetzung X_{S_1} gegen eine Lösung, mit welcher dieselbe in elektromotorischem Gleichgewichte ist, einen Potentialsprung $S_1 f$ zeigt. Der Zustand der betrachteten Metallphase wird also, was Δ und x anbelangt, durch den Punkt S_1 gegeben sein.

Hat nun die Lösung, mit welcher diese Mischkristallphase im Gleichgewicht ist, die Zusammensetzung X_{L_1}, und geben wir diese Lösung mit S_1 auf der gleichen Horizontalen an, so liegt dieselbe in L_1. In dieser Weise gibt jeder Punkt der kontinuierlichen Kurve acb den Potentialunterschied und Zusammensetzung einer bestimmten Mischkristallphase, während auf der Kurve adb der mit diesem Mischkristalle koexistierende Elektrolyt liegt. Derartige Figuren sind, wie schon früher bemerkt wurde, zuerst von Reinders[1]) abgeleitet worden, später hat van Laar[2]) die Frage mathematisch behandelt.

Was wird nun geschehen, wenn wir die Mischkristallphase S_1 anodisch polarisieren, also das Metall elektrolytisch auflösen, während die Lösung dabei normal an $\alpha + \beta$ bleibt?

Dazu wollen wir annehmen, dass das Metall und die Lösung stets in elektromotorischem Gleichgewicht bleiben. Durch das Auflösen der Metallionen sollen das Metall und der Elektrolyt ihre Zusammensetzung im gleichen Sinne ändern, denn nur dann ist ein neues elektromotorisches Gleichgewicht möglich. Wir gelangen also zu dem Schluss, dass die Mischkristallphase S_1 Metallionen in Lösung sendet in einem Verhältnis, das zwischen L_1 und S_1 liegt, und zwar so, dass, wenn die Metallphase in S_2 angelangt ist, der Elektrolyt sich in L_2 befindet.

Beim elektrolytischen Auflösen wird also der Potentialunterschied positiver, d. h. die Metallphase, oder besser deren Oberfläche, wird edler.

In gleicher Weise lässt sich zeigen, dass, wenn die Metallphase kathodisch polarisiert wird, die Oberfläche unedler wird.

7. Die Ionen α und β verwandeln sich ineinander.

Bis jetzt ist angenommen worden, dass die Ionen α und β sich nicht ineinander transformieren. Wäre dies stets der Fall, so sollte das Eisen sich unter allen Umständen als eine Legierung zweier Metalle verhalten müssen. Dies ist jedoch nicht der Fall, das Eisen kann sich unär, also als ein System aus einer Komponente, verhalten, was nach unserer Betrachtungsweise nur dann möglich ist, wenn die Ionen α und β sich wechselseitig transformieren, welche Transformation zu einem Gleichgewichte

$$\alpha \rightleftarrows \beta$$

führt, das vollständig durch den Druck und die Temperatur bestimmt ist.

Nehmen wir nun an, das unäre Gleichgewicht im Eisen, bei dem

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 42, 225 (1902).

[2]) Kon. Akad. v. Wet. Febr. 1903, Chemisch Weekblad 41, 653 (1905); Lehrbuch der theoretischen Elektrochemie.

gegebenen Drucke und Temperatur, werde durch S_0 in Fig. 4 gegeben, so sieht man, dass Eisen, welches in innerlichem Gleichgewichte ist, einen Potentialsprung $S_0 e$ zeigen wird, und dass die koexistierenden Phasen also S_0 und L_0 sein werden. Es leuchtet ein, dass dann auch die Ionen α und β in dem Elektrolyt im Gleichgewicht sein müssen.

Wenn wir nun das gewöhnliche Eisen, das hier also durch die Phase S_0 dargestellt wird, anodisch polarisieren, so wird es von der Stromdichte abhängen, was geschieht.

Wir können uns denken, dass das Eisen die Ionen α und β in Lösung sendet, in einem Verhältnis zwischen L_0 und S_0. Dadurch würde die Zusammensetzung des Eisens sich ändern und reicher an β werden, während im Elektrolyten das gleiche stattfinden würde. Dadurch wäre das innerliche Gleichgewicht im Metalle und in der Flüssigkeit gestört. Die beiden Phasen werden also das Bestreben zeigen, ihre Zusammensetzung so zu ändern, dass diese der Gleichgewichtszusammensetzung näher kommt. Wenn nun die Stromdichte eine derartige ist, dass die Geschwindigkeit, mit welcher das Metall sich löst, kleiner ist als die Geschwindigkeit, mit welcher das innerliche Gleichgewicht in dem Metalle sich herstellt, so wird das Metall stets die gleiche Zusammensetzung behalten, also auch den gleichen Potentialsprung.

Bei grösserer Stromdichte, also grösserer Lösungsgeschwindigkeit, braucht dies nicht mehr der Fall zu sein. Bei einer gewissen Stromdichte wird die Geschwindigkeit der Herstellung des innerlichen Gleichgewichtes keinen Schritt halten mit der Lösungsgeschwindigkeit, das Metall verhält sich nicht länger unär, sondern als eine Legierung zweier Metalle. Die Metalloberfläche enthält jetzt mehr β, als der Gleichgewichtszusammensetzung entspricht, das Metall wird also oberflächlich veredelt und zeigt eine abnormale anodische Polarisation.

Diese Polarisation tritt in diesem Falle nicht dadurch auf, dass das heterogene Gleichgewicht zwischen dem Metalle und der Lösung sich zu langsam herstellt, sondern dadurch, dass das Metall gezwungen wird, sich schneller zu lösen, als das innerliche Gleichgewicht sich herzustellen vermag, wodurch eine Veredlung der Metalloberfläche stattfindet.

Beim Eisen und den meisten anderen Metallen ist dies, nach unserer Ansicht, das primäre der abnormalen Polarisation.

Es kommt hier aber noch eine Erscheinung hinzu. Es hat sich gezeigt, dass Wasserstoff und eine Anzahl Anionen die Umwandlung passiv → aktiv beschleunigen, wodurch sogar Eisen, das längere Zeit in einer Säure unter Wasserstoffentwicklung kathodisch polarisiert

wurde und dadurch Wasserstoff gelöst hat, anfangs gar nicht passivierbar ist.

Im Lichte obiger Betrachtnngen ist dies so zu deuten, dass Wasserstoff ebenso wie die Ionen Cl', Br' und I' die innerliche Gleichgewichtseinstellung zwischen α- und β-Ionen katalytisch beschleunigen. Gewöhnliches Eisen enthält stets Wasserstoff, also einen Katalysator. Bei der anodischen Polarisation geht nicht nur das Eisen in Lösung, sondern auch der Wasserstoff. Es wird also nicht nur das homogene Gleichgewicht zwischen α- und β-Eisen gestört, sondern es wird ausserdem der Katalysator entfernt, welcher die Herstellung dieses innerlichen Gleichgewichtes herbeiführt. Dadurch wird die Störung des innerlichen Gleichgewichtes erleichtert, und bei Erhöhung der Stromdichte kann dies so weit gehen und das Potential so weit ansteigen, dass Sauerstoff entwickelt wird. Jetzt wird der Wasserstoff dem Eisen praktisch vollständig entzogen werden. Die Oberfläche, die jetzt des Katalysators beraubt ist, wird der grösstmöglichen Gleichgewichtsstörung unterliegen, und dieser Zustand wird, auch wenn der Strom unterbrochen wird, noch einige Zeit bestehen bleiben. Dieser stark metastabile Zustand wird jedoch nicht lange anhalten können; denn es diffundiert der Wasserstoff vom Inneren des Metalles nach der Oberfläche und das homogene Gleichgewicht stellt sich wieder her. Auch das Entfernen der wasserstoffreien passiven Oberflächenschicht durch Kratzen oder Biegen, sei es auch nur stellenweise, wird die Passivität aufheben. Denn wenn an einer Stelle eine wasserstoffhaltige Schicht des Metalles mit der Lösung in Berührung kommt, wird ein Lokalelement aktives Eisen—passives Eisen entstehen. Ersteres wird in Lösung gehen, auf letzteres wird sich Wasserstoff niederschlagen, der das passive aktiviert. Der Wasserstoff wird sich hauptsächlich in der Nähe der verletzten, also aktiven Stelle niederschlagen, dabei sieht man die Aktivität sich von dieser Stelle über die ganze Platte ausbreiten. Auch die Halogenionen sind imstande, die Passivität aufzuheben, man muss diesen also einen eigenen katalytischen Einfluss zuschreiben.

Ohne die katalytische Wirkung des Wasserstoffes wäre die Tatsache unerklärlich, dass passives Eisen nur spurenweise Ionen in Lösung sendet. Denn wenn die Bildung von α-Ionen aus β-Ionen langsam vor sich geht, so wird zwar bei grösserer Stromdichte die Polarisationsspannung erhöht werden, wodurch Sauerstoff entwickelt werden kann, es sollte jedoch daneben eine gewisse Menge Eisenionen in Lösung gehen, und zwar in der Zeiteinheit ebensoviel, als sich α-Ionen aus β-Ionen bilden.

Weil nun bei höherer Polarisation das Metall weiter vom Gleichgewichtszustande entfernt ist, wird sich hier in der Zeiteinheit mehr α aus β bilden als bei niedriger Polarisation, und es müsste also die absolute Menge α-Ionen, welche in Lösung geht, beim passiven Eisen grösser sein als beim aktiven.

Dass dies nicht zutrifft, ist dem katalytischen Einfluss des Wasserstoffs zuzuschreiben, denn im passiven Eisen geht durch den Mangel an Wasserstoff die Bildung von α-Ionen aus β-Ionen langsamer vor sich, obwohl der Zustand der Eisenoberfläche sehr weit vom Gleichgewichtszustande entfernt ist.

Wir sehen also, dass die Annahme der verschiedenen Ionensorten, kombiniert mit dem bekannten katalytischen Einfluss des Wasserstoffs, die Passivität des Eisens beim anodischen Auflösen erklären kann. Aber auch die Passivität durch chemische Einwirkungen lässt sich durch diese Betrachtung in einfacher Weise erklären.

Taucht man z. B. Eisen in starke Salpetersäure, so werden die unedlen, d. h. reaktionsfähigen Ionen durch die Salpetersäure schnell gelöst werden, und ebenso der vorhandene Wasserstoff, wodurch die Bedingungen da sind zum Hervorrufen und Instandhalten einer stark veredelten Oberfläche.

8. Experimentelle Stützen für die neue Betrachtungsweise.

Eine kräftige Stütze für die oben gegebene Anschauung bildet folgende Erscheinung:

Es ist eine bekannte Tatsache, dass das Eisen beim anodischen Auflösen praktisch nur Ferroionen in Lösung sendet. Bringt man eine Eisenelektrode in 1-norm. Ferrosulfat, so ist der Potentialsprung gegen die 0·1-norm. Kalomelelektrode — 0·622 Volt, oder — 0·285 Volt gegen die Wasserstoffelektrode. Dies ist nicht das Gleichgewichtspotential, das nach Richarz und Behr[1]) bei — 0·47 Volt liegt, sondern ein zufälliger Wert, welcher von dem Sauerstoffgehalt (bzw. Ferrigehalt) der Lösung und der Sauerstoffbeladung der Elektrode abhängt. Man findet nämlich das Potential einer Eisenelektrode ohne besondere Vorsorge stets zu edel, weil der immer vorhandene Sauerstoff im Verein mit dem Elektrolyten die unedle Form des Eisens herauslöst. Deshalb muss man, um das Gleichgewichtspotential des Eisens zu messen, das Metall sehr lange mit der Flüssigkeit in Berührung lassen, damit sich das Gleichgewicht in der Oberfläche des Eisens wieder herstellt.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 58, 301 (1907).

Bringt man nun Eisen anstatt in eine Ferrosulfatlösung in Ferrisulfat, so wird das Eisen sofort Ferroionen in Lösung senden, doch wird die Konzentration der Ferroionen, besonders bei starkem Rühren, sehr klein sein.

Nach der Formel für den Potentialunterschied

$$\Delta = -\frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{K}{c}\right)$$

würde man einen sehr unedlen Potential des Eisens erwarten, weil c, die Konzentration der Ferroionen in der Lösung, sehr klein ist.

Tatsächlich findet man das umgekehrte Verhalten. Man beobachtet in normalem Ferrisulfat ein Potential, das 0·33 Volt positiver ist als in normalem Ferrosulfat. Daraus ergibt sich, dass das Potential des Eisens in diesem Falle nicht durch die Konzentration der Ferroionen in der Lösung bestimmt wird.

Die Erklärung lässt sich nun mittels der oben entwickelten Anschauung leicht geben.

Das Eisen sendet nämlich, wenn es sich unär verhält, praktisch nur Ferroionen in Lösung. Die Lösung, mit welcher das unäre Eisen im Gleichgewicht ist, wird also praktisch nur Ferroionen enthalten. Hieraus ergibt sich, dass die Lösung L_0 sehr nahe an der Seite des Ferro liegt. Bringt man nun gewöhnliches Eisen, also S_0, in eine Lösung von Ferrisulfat, so wird die Zusammensetzung des Eisens dadurch stark geändert. Das Eisen und die Lösung werden in erster Linie bestrebt sein, ihre Zusammensetzung so zu ändern, dass sie in elektromotorischem Gleichgewichte sind, auch wenn sie nicht in innerem Gleichgewichte sein können. Das Eisen wird mit grosser Geschwindigkeit Ferroionen in Lösung senden, und aus dem Elektrolyten werden sich Ferriionen auf dem Metalle niederschlagen. Weil dies alles schneller geht als die Herstellung des homogenen innerlichen Gleichgewichtes, wird das Eisen oberflächlich bald zuviel Ferriionen enthalten, also veredelt werden. Der Potentialsprung wird also erhöht: zu welchem Betrage dies geschieht, wird von der relativen Geschwindigkeit der erwähnten Vorgänge, daher auch von der Konzentration der Ferrilösung, und eventuell anwesenden Katalysatoren abhängen.

Wie gesagt, fanden wir für Eisen in Ferro- und Ferrisulfat einen Potentialunterschied von 0·33 Volt. Dies ermöglicht es, folgenderweise ein galvanisches Element herzustellen:

Eisen — Ferrosulfat — Ferrisulfat — Eisen.

Hier ist das Eisen im Ferrisulfat der positive Pol des Elementes,

während es, wenn die einfache Formel für die elektromotorische Kraft gültig wäre, der negative Pol sein sollte.

Weil das Eisen im Ferrisulfat positiver ist als im Ferrosulfat, könnte man meinen, dass dasselbe sich wie eine unangreifbare Elektrode verhielte, deren Potentialsprung durch die Gleichung

$$\Delta = \frac{RT}{F} \ln \left(K \cdot \frac{c_{Fe}^{\cdots}}{c_{Fe}^{\cdot\cdot}} \right)$$

gegeben wird, wie z. B. bei einer Platinelektrode. Mit Eisen ist dies jedoch nicht der Fall, denn das Eisen ist mit einer Lösung, die Ferri enthält, weder im Gleichgewicht, noch verhält es sich wie eine unangreifbare Elektrode. Das Eisen wird vielmehr von einer solchen Lösung rasch angegriffen, und man kann nur die hierdurch hervorgerufene Änderung der Oberflächenzusammensetzung als die Ursache der Änderung des Potentialunterschiedes betrachten. Diese Erscheinung bildet wohl die stärkste Stütze für die Annahme der verschiedenen Ionensorten im Eisen.

Es sei hier bemerkt, dass Krüger und Finkelstein[1]) schon im Jahre 1902 auf Grund dieser letzteren Erscheinung zu der Voraussetzung gelangten, dass im Eisen Atome verschiedener Wertigkeit anwesend sein sollten. Es scheint jedoch, dass Krüger und Finkelstein die Tragweite ihrer Annahme nicht genügend gewürdigt haben, denn es ist ihnen nicht gelungen, ihren Standpunkt zu verteidigen, und ebensowenig haben sie ihre Betrachtungsweise zu einer einigermassen vollständigen Theorie entwickelt.

9. Modifikation der $\Delta . x$-Figur in Beziehung zu der Aktivierungskurve des Eisens.

Die in Figur 4 gegebene $\Delta . x$-Darstellung gibt nicht in allen Einzelheiten genügend Rechenschaft der Passivitätserscheinungen, dieselbe muss daher eine Modifikation erfahren, und zwar aus folgenden Gründen:

Wenn man Eisen in einer Lösung von Ferrosulfat durch anodisches Auflösen passiviert und dann den Strom unterbricht, so findet man, wie schon bemerkt wurde, dass der positive Wert des Potentials anfangs schnell abnimmt, dann während einiger Zeit konstant bleibt, bei etwa + 0·545 Volt gegenüber der Wasserstoffelektrode, und schliesslich wieder schnell zu einem negativen Wert sinkt. Es hat sich nun gezeigt, dass dieser konstante Wert des Potentials stets der gleiche ist, ob man das Eisen durch anodische Polarisation passiviert hat, oder

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **39**, 91 (1902).

durch Eintauchen in Salpetersäure, woraus sich ergibt, dass die beiden passiven Zustände identisch sind.

Dieser Verlauf der Potentialzeitkurve (man vgl. Figur 3) deutet darauf hin, dass die beiden Pseudokomponenten α und β nicht in allen Verhältnissen im festen Zustande mischbar sind. Wenn wir annehmen, dass die Mischungsreihe eine Diskontinuität aufweist, so bekommt man die Δ, x-Figur, die in Figur 5 gezeichnet worden ist.

Aus dieser Figur lässt sich folgendes ableiten: Wenn bei der anodischen Polarisation des Eisens die Oberfläche so veredelt ist, dass ihr Zustand dem Punkte S_1 entspricht, und man unterbricht den Strom, so wird das Eisen nach dem inneren Gleichgewichtszustande streben, und seine Zusammensetzung wird der Kurve be entlang nach oben gehen. Bei e angelangt, wird e sich mit Hilfe des Elektrolyten c in d verwandeln, und wenn diese Umwandlung in der Weise verläuft, dass stets Gleichgewicht zwischen den beiden Mischkristallphasen und dem Elektrolyten besteht, so wird der Potentialsprung konstant bleiben müssen, bis die Phase völlig verschwunden ist. Ist e ganz verschwunden, so bewegt sich der Zustand der Metalloberfläche nach oben, das Potential wird stärker negativ, bis der Punkt S_0 wieder erreicht ist.

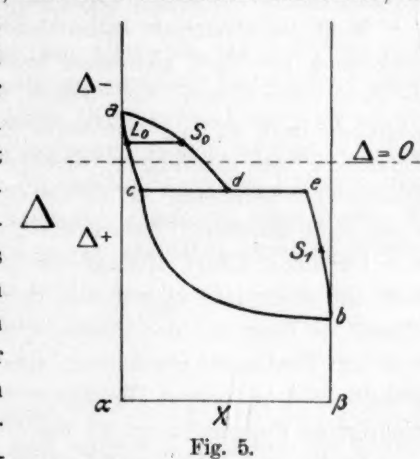


Fig. 5.

Die Kurvenlage in Figur 5 gibt also für die zeitliche Konstanz des Potentials des passiven Eisens eine einfache Erklärung.

10. Pseudopassivität.

Aus obigen Betrachtungen zeigt sich, dass alle Erscheinungen beim passiven Eisen in einfacher Weise durch die Annahme zweier Ionenarten erklärt werden können. Damit soll jedoch nicht verneint werden, dass auch durch das Vorhandensein einer schützenden Oxydschicht Erscheinungen auftreten können, welche an der gewöhnlichen Passivität erinnern. Wenn z. B. das Eisen oberflächlich oxydiert wird, und die dadurch entstandene Haut ist eine zusammenhängende, so wird das Eisen sich als eine unangreifbare Elektrode verhalten (vgl. S. 724), z. B. aus Kupfersulfat kein Kupfer ausscheiden. — Wir möchten diese Art der Passivität als Pseudopassivität oder sekundäre Passivität andeuten.

11. Abnormale kathodische Polarisation beim Eisen.

Während bei den Metallen, die keine Passivität zeigen, nicht nur die anodische Auflösung, sondern auch die kathodische Abscheidung bei einem Potential verläuft, das nur wenig vom Gleichgewichtspotential entfernt ist, ist bei den passivierbaren Metallen, Eisen, Nickel usw. zur kathodischen Abscheidung eine Spannung erforderlich, welche beträchtlich von dem Gleichgewichtspotential abweicht.

Dieses Potential, das von der Stromdichte, Temperatur und Azidität der Lösung abhängig ist, kann nach Foerster[1]) 0·3 Volt negativer werden als das Gleichgewichtspotential.

Weil die abnormale kathodische Polarisation mit bei den Metallen vorkommt, die auch abnormale anodische Polarisation zeigen, so liegt es nahe anzunehmen, dass beiden Erscheinungen die gleiche Ursache zugrunde liegt, so dass man beim Eisen auch von einer kathodischen Zerstörung des innerlichen Gleichgewichts reden könnte. Von diesem Standpunkte betrachtet ist die Oxydtheorie völlig unhaltbar, denn man kann nicht annehmen, dass sich bei der kathodischen Eisenabscheidung eine Oxydhaut bildet. Mittelst der hier vertretenen Anschauungen lässt sich die abnormale kathodische Polarisation jedoch ohne weiteres erklären. — Denn bei der Eisenabscheidung aus einer Ferrolösung wird sich nur Ferroeisen abscheiden, also ein Metall, dass mehr Ferroeisen enthält als dem inneren Gleichgewichte entspricht, und das daher ein niedrigeres Potential zeigt als das Gleichgewichtspotential.

Auch der Einfluss von Katalysatoren und der Temperatur tritt in der gleichen Weise auf wie bei der anodischen Passivität.

Bei höherer Temperatur, 75° oder 95°, liegt das Abscheidungspotential viel näher an den Gleichgewichtspotential, als bei 20°, weil bei der erhöhten Temperatur die Transformation von Ferro- in Ferrieisen mit grösserer Geschwindigkeit verläuft.

Die katalytische Wirkung der Chlorionen ist hier weniger bemerkbar, als bei der anodischen Passivierung. Denn bei letzterer wird durch die Ionenbewegung die Chlorionenkonzentration an der Anode vergrössert. Bei der kathodischen Polarisierung aber bewegen sich die Chlorionen von der Kathode fort, und die Lösung, welche direkt mit dem Eisen in Berührung ist, wird hier nur eine geringe Menge Chlorionen enthalten. Doch konnte Foerster eine geringe Verminderung der kathodischen Passivität bei Zusatz eines Überschusses von NH_4Cl, besonders bei höherer Temperatur beobachten.

[1]) Elektrochemisches Verhalten des Eisens, Abhandlung der Bunsen-Gesellschaft, Nr. 2 (1909)

Bekanntlich ist das elektrolytisch abgeschiedene Eisen stets wasserstoffhaltig, und dieser Wasserstoff wird die homogene Gleichgewichtseinstellung beschleunigen. Daher wird die Abweichung vom Gleichgewichtspotential desto grösser sein, je geringer der Wasserstoffgehalt des abgeschiedenen Eisens ist. Auch diese Folgerung ist in Übereinstimmung mit den Versuchsergebnissen Foersters. Es zeigte sich nämlich, dass bei grösserer Azidität der Lösung das Abscheidungspotential negativer wurde und der Wasserstoffgehalt des Eisens abnahm.

12. Die Passivität in Beziehung zu der Allotropie des Eisens.

Bekanntlich führt die Theorie der Allotropie das Auftreten eines Umwandlungspunktes auf das Vohandensein mehrerer Pseudokomponenten zurück, die miteinander im innerlichen Gleichgewicht sein können, und im festen Zustande eine partielle Mischbarkeit zeigen. So genügt hier die unter 9. gemachte Annahme auch für die Erklärung des Umwandlungspunktes des Eisens. Denn man kann das Eisen als eine ternäre Mischung aus Fe, $Fe^{\cdot\cdot} + 2\Theta$ und $Fe^{\cdot\cdot\cdot} + 3\Theta$ betrachten, zwischen welchen das Gleichgewicht

$$Fe^{\cdot\cdot} + 2\Theta \rightleftarrows Fe^{\cdot\cdot\cdot} + 3\Theta$$
$$\searrow\!\nwarrow \quad Fe \quad \nearrow\!\swarrow$$

besteht.

Da nun nach unserer Annahme, $Fe^{\cdot\cdot} + 2\Theta$ und $Fe^{\cdot\cdot\cdot} + 3\Theta$ im festen Zustande partiell mischbar sind, wird eine Isotherme der ternären Figur, für eine Temperatur, bei welcher noch keine flüssige Phase anwesend ist, die Form von Fig. 6 haben können. Hierbei ist vorausgesetzt worden, dass $Fe^{\cdot\cdot} + 2\Theta$ und Fe, sowie $Fe^{\cdot\cdot\cdot} + 3\Theta$ und Fe, in allen Ver-

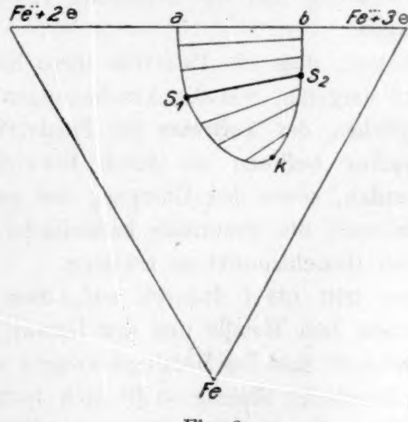


Fig. 6.

hältnissen mischbar sind, was natürlich nicht der Fall zu sein braucht. Das innerliche Gleichgewicht zwischen den drei Komponenten wird als Funktion der Temperatur durch eine Kurve innerhalb der ternären Raumfigur gegeben werden. In einem Schnitt für konstante Temperatur also durch einen Punkt. Es wird nun möglich sein, dass die innerliche Gleichgewichtskurve das Entmischungsgebiet in irgend welchem Punkte schneidet. Ist dies der Punkt S_1 in Fig. 6, so wird, nach der Theorie der Allotropie die Temperatur, für welche Fig. 6 gilt, der Umwandlungspunkt der beiden Phasen S_1 und S_2 sein. Nach dieser Auffassung würde also der Unterschied der beiden Eisenmodifikationen durch einen verschiedenen Gehalt an Ferro- und Ferrieisen bedingt sein.

Es sei bemerkt, dass wir mit den hier gegebenen Entwicklungen nur in grossen Zügen eine Erklärung der Passivität haben geben wollen. Zur weiteren Aufklärung ist eine Erweiterung der Versuche nötig, die jetzt im hiesigen Laboratorium im Gange ist.

Zusammenfassung.

1. Es wurde die Erscheinung der anodischen Polarisation, und die von chemischen Mitteln oder durch anodische Polarisation hervorgerufene Passivität des Eisens besprochen.

2. Es wurden einige der Theorien diskutiert, und gezeigt, dass die primäre Erscheinung der Passivität des Eisens, welche daraus besteht, dass der Potentialsprung Eisen-Elektrolyt schon bei ziemlich kleiner Stromdichte dermassen ansteigt, dass schliesslich die Abscheidungsspannung des Sauerstoffs erreicht wird, von der Oxydtheorie nicht erklärt werden kann.

Die Sauerstoffbeladung und die eventuelle Oxydbildung sind sekundäre Erscheinungen.

3. Es wurde betont, dass die Passivität ihren Sitz in der Metalloberfläche hat, und dargetan, wie die Anschauungen der Theorie der Allotropie es ermöglichen, das Auftreten der Passivität des Eisens, sowohl durch anodisches Auflösen als durch Einwirkung chemischer Reagentia hervorgerufen, sowie den Übergang des passiven Zustandes in den aktiven, als auch die abnormale kathodische Polarisation von einem und demselben Gesichtspunkt zu erklären.

Die Polarisation tritt nicht dadurch auf, dass das heterogene Gleichgewicht zwischen dem Metalle und der Lösung sich zu langsam herstellt, sondern dadurch, dass das Metall gezwungen wird, sich rascher zu lösen, als das innerliche Gleichgewicht sich herzustellen vermag, wodurch eine Veredlung der Metalloberfläche stattfindet.

4. Eine kräftige experimentelle Stütze für die neue Betrachtung wurde gefunden in der von Finkelstein schon früher konstatierten Tatsache, dass Eisen in einer Lösung von Ferrisulfat ein positiveres Potential zeigt als in einer Lösung von Ferrosulfat gleicher Konzentration.

Die Formel:

$$\Delta = -\frac{RT}{nF} \ln \frac{K}{C}$$

wird also nicht gefolgt, und die Formel:

$$\Delta = \frac{RT}{F} \ln \left(K \cdot \frac{C_{Fe^{\cdot\cdot\cdot}}}{C_{Fe^{\cdot\cdot}}} \right)$$

darf nicht angewandt werden, weil das Eisen in einer Lösung, welche Ferri enthält, nicht im Gleichgewicht sein kann, und sich auch nicht wie eine unangreifbare Elektrode verhält. Das Eisen wird von einer solchen Lösung stark angegriffen und die genannte Erscheinung ist eine Folge einer Störung des innerlichen Gleichgewichtes in der Metalloberfläche.

5. Es wurde gezeigt, dass die Aktivierungskurve auf eine Diskontinuität in der Mischungsreihe der Pseudokomponente hinweist.

6. Die abnorme kathodische Polarisation wurde im Lichte dieser Theorie besprochen und erklärt.

7. Schliesslich wurde noch auf die Allotropie des Eisens im Zusammenhang mit der Passivität hingewiesen.

Amsterdam, Anorganisch-chemisches Laboratorium der Universität.
5. Juli 1915.

Autoren-Register zu Band LXXXVII, LXXXVIII, LXXXIX und XC.

R bedeutet Referat.

Sach-Register zu Band LXXXVII, LXXXVIII, LXXXIX und XC.

Druck von Poeschel Trepte in Leipzig.

Über eine allotrope Modifikation des Bleis.

Von

Hans Heller.

(Eingegangen am 17. 3. 15.)

Für einen Vorlesungsversuch, der eine Bleielektrolyse zeigen sollte, wurde folgende Lösung als Elektrolyt verwendet: 1000 ccm Wasser, [illegible]

gebracht wurde und einige Zeit (etwa 2—3 Tage) darin verblieb. Somit lag offenbar eine Transformation des Bleis vor, ähnlich der des weissen in das graue Zinn und analog den bei andern Metallen (Zink, Kupfer usw.) festgestellten Umwandlungserscheinungen.

Um diese Vermutung zu bestätigen, wurden nun noch folgende Versuche gemacht. Reinste Bleistücke wurden geschmolzen, die Schmelze in Wasser gegossen und das erstarrte Metall mit Alkohol und Äther sorgfältig von etwa anhaftendem Fett befreit. Wurde das so vorbereitete Metall, dessen Oberfläche schön glänzend war, in die salpetersaure Bleiacetatlösung gebracht, so trat, wie erwähnt, schon nach zwei Tagen der Zerfall ein; nach drei Wochen war das gesamte Material in die „graue" unansehnliche Modifikation verwandelt.

Druck von Poeschel Trepte in Leipzig.

Über eine allotrope Modifikation des Bleis.

Von

Hans Heller.

(Eingegangen am 17. 3. 15.)

Für einen Vorlesungsversuch, der eine Bleielektrolyse zeigen sollte, wurde folgende Lösung als Elektrolyt verwendet: 1000 ccm Wasser, 400 g Bleiacetat und 100 ccm Salpetersäure ($s = 1{\cdot}16$). Als Elektroden dienten etwa 2 cm breite, 2—2·5 mm dicke Bleistreifen, die nach Beendigung des Versuchs zufällig noch etwa drei Wochen in der Lösung verblieben.

Als ich die Elektroden nach dieser Zeit aus der Lösung nehmen wollte, bemerkte ich, dass sie ihre ursprüngliche Festigkeit und Dehnbarkeit völlig verloren hatten. Sie waren in kleine graue bis grauschwarze Partikel zerfallen, die sich zwischen den Fingern leicht zu einer pulvrigen Masse zerreiben liessen.

Eine Untersuchung meines Materials ergab die Abwesenheit von Verunreinigungen durch andere Metalle in nennenswerten Mengen; so fand sich weder Zinn, noch Silber, nur Eisen war in Spuren vorhanden. Somit war ein Einfluss dieser Metalle auf die beschriebene Erscheinung nicht wahrscheinlich. Dass auch die Elektrolyse nicht der Grund zu der Formänderung des Bleis war, ergab sich daraus, dass der Zerfall dieses Metalls auch eintrat, wenn es unter die obengenannte Lösung gebracht wurde und einige Zeit (etwa 2—3 Tage) darin verblieb. Somit lag offenbar eine Transformation des Bleis vor, ähnlich der des weissen in das graue Zinn und analog den bei andern Metallen (Zink, Kupfer usw.) festgestellten Umwandlungserscheinungen.

Um diese Vermutung zu bestätigen, wurden nun noch folgende Versuche gemacht. Reinste Bleistücke wurden geschmolzen, die Schmelze in Wasser gegossen und das erstarrte Metall mit Alkohol und Äther sorgfältig von etwa anhaftendem Fett befreit. Wurde das so vorbereitete Metall, dessen Oberfläche schön glänzend war, in die salpetersaure Bleiacetatlösung gebracht, so trat, wie erwähnt, schon nach zwei Tagen der Zerfall ein; nach drei Wochen war das gesamte Material in die „graue“ unansehnliche Modifikation verwandelt.

Diese Umwandlung trat auch ein, wenn die Bleistücke unter reine Bleiacetatlösung gebracht wurden, allerdings erheblich langsamer, als wenn Salpetersäure, wenn auch in geringerer Konzentration als bei dem ersten Versuch, hinzugegeben wurde. Zerfall fand ferner statt unter Bleinitratlösung, auch hier leichter, wenn durch Zusatz von etwas Salpetersäure die Oberfläche des Metalls glänzend, also frei von einer Oxydhaut erhalten wird. Ebenso scheint die Umwandlung unter gesättigter Bleichloridlösung vor sich zu gehen, allerdings ausserordentlich langsam. Es ist zweifelhaft, ob bei den mit Bleichlorid angestellten Versuchen Verzögerungserscheinungen, wie ich sie auch beim Blei unter Bleinitratlösung beobachtete, vorliegen, oder ob die Konzentration der Bleiionen in der Lösung des Chlorids nicht ausreichend ist, einen merkbaren Einfluss auf die Umwandlungsgeschwindigkeit auszuüben. Denn tatsächlich scheint es ja, als ob die rasche Umwandlung des Bleis lediglich durch die Anwesenheit von Bleiionen begünstigt werde. Unter Lösungen von Natriumacetat, Essigsäure und nicht Bleiion enthaltenden Lösungen trat keine Umwandlung ein, ebensowenig unter Salpetersäure von so starker Verdünnung, dass sich das Blei praktisch nicht löste.

Schliesslich wurde noch versucht, die Umwandlung durch Impfung mit „grauem“ Blei zu bewirken. Zunächst wurden sorgfältig gesäuberte Bleistücke mit dem bröcklichen Material in engste Berührung gebracht. Obwohl das umgewandelte Metall mit dem Pistill in das gewöhnliche Blei hineingepresst worden war, trat auch nach Wochen augenscheinlich keine Veränderung ein. Da diese durch die oberflächige Oxydhaut der Bleistücke verhindert worden sein konnte, wurde der Versuch wiederholt, die Bleistücke jedoch mit dem umgewandelten Metall unter Ligroin, Benzol und endlich unter Paraffinöl gebracht. Das Ergebnis war stets negativ. Die Temperatur bei diesen, wie bei allen andern Versuchen war mittlere Zimmertemperatur.

Dass es sich bei den mitgeteilten Erscheinungen nicht um einen chemischen Vorgang, sondern wirklich um eine Umwandlung des Bleis in eine neue Modifikation handelt, hat Herr E. Cohen-Utrecht, dem ich meine Beobachtungen mitteilte, bestätigt[1]). Er konnte die Umwandlungserscheinungen ebenfalls feststellen. Dichtebestimmungen ergaben die Umwandlungen in wahrscheinlich mehrere stabile Formen.

[1]) Proceedings of the Koninkl. Akad. van Wetenschappen te Amsterdam. 17, p. 822 (28. Nov. 1914).

Leipzig, Chemisches Laboratorium der Universität.
3. März 1915.

Druck von Poeschel & Trepte in Leipzig.

Bemerkung.

Die Herren Mitarbeiter erhalten 50 Abzüge ihrer Abhandlungen umsonst eine grössere Anzahl auf Wunsch und gegen Erstattung der Herstellungskosten. Werden mehr als 50 Abzüge gewünscht, so ist dies bereits auf dem Manuskript zu bemerken. Die Manuskripte werden auf einseitig beschriebenen, bezifferten Blättern erbeten, Zeichnungen für etwaige, tunlichst einfach zu haltende Figuren auf besondern Blättern. Kompliziertere Zeichnungen sowie Kurven sind am besten fertig zur photographischen Verkleinerung einzusenden. Buchstaben, Zahlen usw. sind hierbei mit Bleistift zu schreiben. Tafeln auf besonderen Blättern können nur in ganz besonderen Ausnahmefällen beigegeben werden. Für diese ist eine vorherige Anfrage bei der Redaktion erforderlich. Zur Erleichterung der allgemeinen Katalogisierung der wissenschaftlichen Abhandlungen erscheint es wünschenswert, wenn am Ende jeder Arbeit deren wichtigste Ergebnisse durch den Verfasser zusammengefasst werden. Bei Literaturzitaten ist die Angabe des Anfangsbuchstabens des Autor-Vornamens sowie die Jahreszahl erwünscht.

Die Herren Mitarbeiter werden höflichst gebeten, Manuskripte druckfertig einzusenden und in den Korrekturbogen nach Möglichkeit solche Änderungen zu vermeiden, die mit Zeilen- oder Seitenumbrechung verknüpft sind. Die Verlagsbuchhandlung trägt die Korrekturkosten nur bis 6 M. pro Druckbogen.

Manuskripte in fremden Sprachen werden auf Kosten des Autors (2 M. für die Druckseite, wobei Tabellen, Diagramme und Figuren mitgerechnet werden) übersetzt. Sie müssen von der Versicherung des Autors begleitet sein, dass sie nicht in englischer, französischer oder italienischer Sprache veröffentlicht sind oder veröffentlicht werden.

Deutsch geschriebene Manuskripte, die einer stilistischen Überarbeitung bedürfen, werden, falls der Autor nicht selbst dafür Sorge tragen will, auf seine Kosten von der Redaktion verbessert; hierfür werden pro Druckbogen 20 M. berechnet.

Im Interesse eines pünktlichen Erscheinens der Hefte können die eingesandten Arbeiten nicht streng in der Reihenfolge ihres Eintreffens veröffentlicht werden; Abhandlungen, deren Umfang drei Bogen überschreitet, sowie solche, denen Abbildungen beigefügt sind, müssen vielmehr nach Massgabe der grössern Herstellungsfrist des Satzes später erscheinen.

Manuskripte, Bücher, deren Besprechung gewünscht wird, sowie Korrekturen sind portofrei an Wilhelm Engelmann, Leipzig, Mittelstr. 2 zu senden.

